

30 NOV. 2015



UNIVERSITÀ  
DEGLI STUDI  
FIRENZE



## DOTTORATO DI RICERCA IN INGEGNERIA INDUSTRIALE

CICLO XXVIII

COORDINATORE Prof. MAURIZIO DE LUCIA

**Analisi e caratterizzazione delle emissioni dagli  
impianti di smaltimento rifiuti e studio di tecnologie  
innovative di mitigazione degli impatti**

Settore Scientifico Disciplinare ING-IND/09

**Dottorando**

Dott. Bacchi Donata

**Tutore**

Prof. Carnevale Ennio Antonio

**Co-Tutore**

Ing. Pecorini Isabella, PhD

**Coordinatore**

Prof. De Lucia Maurizio

Anni 2012/2015



## DECLARATION

---

I hereby declare that this submission is my own work and, to the best of my knowledge and belief, it contains no material previously published or written by another person, nor material which to a substantial extent has been accepted for the award of any other degree or diploma at University of Florence or any other educational institution, except where due references are provided in the thesis itself.

Any contribution made to the research by others I have been working with is explicitly acknowledged in the thesis.

\_\_\_\_\_

Novembre 2015





## PREFAZIONE

---

*In principio la Terra era tutta sbagliata, renderla più abitabile fu una bella faticata.  
Per passare i fiumi non c'erano ponti. Non c'erano sentieri per salire sui monti.  
Ti volevi sedere? Neanche l'ombra di un panchetto. Cascavi dal sonno? Non esisteva il letto.  
Per non pungersi i piedi, né scarpe né stivali. Se ci vedevi poco non trovavi gli occhiali.  
Per fare una partita non c'erano palloni: mancava la pentola e il fuoco per cuocere i maccheroni,  
anzi a guardare bene mancava anche la pasta. Non c'era nulla di niente. Zero via zero e basta.  
C'erano solo gli uomini, con due braccia per lavorare, e agli errori più grossi si poté rimediare.  
Da correggere, però, ne restano ancora tanti: rimboccatevi le maniche, c'è lavoro per tutti quanti!*  
Gianni Rodari, Storia Universale

Numerose sono le ragioni e gli eventi che hanno reso possibile la realizzazione di questo lavoro.

Primo fra tutti il mio percorso di studi, all'interno della allora Facoltà di Ingegneria dell'Università degli Studi di Firenze, con una piccola digressione erasmus presso la Technical University of Denmark. Dopo aver sostenuto gli esami di base all'interno del corso di Laurea in Ingegneria per l'Ambiente ed il Territorio ho sviluppato da subito un profondo interesse per il mondo della gestione e del trattamento dei rifiuti. Tale interesse è stato alimentato nel corso degli anni da tanti incontri con persone che lavorano a vario titolo in questo ambito. I primi ringraziamenti sono quindi per loro e quindi ringrazio il Prof. Ennio Antonio Carnevale, il Prof. Andrea Corti e la Prof.ssa Lidia Lombardi, che sono stati i relatori della mia tesi triennale e specialistica.

L'interesse per la materia è diventato un lavoro quando ho avuto la possibilità di iniziare a collaborare con il team che, all'interno del Dipartimento di Ingegneria Industriale di Firenze, si occupa di queste tematiche.

Questo mi ha dato la possibilità di studiare i sistemi di trattamento rifiuti non solo nell'ambito dell'ingegneria sanitaria ma all'interno del settore dell'ingegneria energetica. Dalla collaborazione con questo team è nata l'opportunità di iniziare un percorso di dottorato che si conclude con la realizzazione oggi di questo elaborato. Per questa opportunità e per avermi sostenuta in questo percorso posso dire un grosso grazie nuovamente al Prof. Ennio Antonio Carnevale ed al Prof. Andrea Corti, ma soprattutto all'Ing. Isabella Pecorini. Un doveroso ringraziamento va inoltre a Centro Sevizi Ambiente Impianti S.p.A. che ha finanziato la borsa.

Ringrazio il Waste Valorization Group del DIEF per il supporto ed il confronto tecnico. La tesi che presento condensa in sé le esperienze maturate da tutto il gruppo nell'ambito del controllo e monitoraggio dei processi di degradazione biologica dei rifiuti.

Per il supporto tecnico e l'aiuto fornitomi nel lavoro spicciolo ringrazio l'Ing. Francesco Baldi, che da tempo condivide con me buona parte delle attività in campo ed in laboratorio, e tutte le persone che mi hanno aiutata presso gli impianti dove ho svolto le attività sperimentali. Grazie quindi a gestori, direttori tecnici, capocantiere e operatori che hanno messo a disposizione la loro esperienza per arricchire la mia.

Un ringraziamento speciale va al mio Babbo e alla mia Mamma, a Riccardo, a Ugo, alla Caterina e alla Gingerina.

## SOMMARIO

---

Secondo quanto riportato da Eurostat (2015) con riferimento ai 28 stati membri, dei 470 kg/abitante di RSU avviati al trattamento nel 2013, 147 kg, ovvero circa il 31%, sono stati smaltiti in discarica. Il dato a livello europeo riflette anche la situazione italiana; secondo ISPRA (2015), infatti, lo smaltimento in discarica rappresenta il 31% dei rifiuti urbani prodotti sul territorio nazionale, dimostrando che le discariche hanno ancora oggi un ruolo strategico all'interno del ciclo di gestione dei rifiuti.

Le discariche sono considerate considerevoli fonti antropogeniche di emissioni serra date le elevate concentrazioni di CH<sub>4</sub> contenute all'interno dei gas di discarica che possono essere emessi. Inoltre, numerosi fra i NMOC contenuti in traccia nel gas di discarica hanno anch'essi un potenziale serra significativo. Accanto ai problemi legati alle emissioni climalteranti, quello delle emissioni di sostanze maleodoranti costituisce uno degli aspetti che rende problematica l'accettabilità degli impianti di discarica. Le molestie olfattive sono classificate fra le maggiori cause di segnalazioni da parte dei cittadini alle autorità locali e alle agenzie regionali.

L'obiettivo generale di questo progetto di ricerca è quello di studiare gli impatti che si producono dallo smaltimento di rifiuti in impianti di discarica, al fine di fornire un quadro conoscitivo esaustivo utile agli enti di controllo, agli enti autorizzativi e ai gestori degli impianti stessi per la valutazione di strategie e misure di mitigazione.

Ad oggi la politica di gestione del territorio privilegia, per ovvie ragioni funzionali, la localizzazione degli impianti di trattamento dei RSU in alcuni maggiori poli impiantistici. La presenza all'interno di questi poli di più processi di trattamento e la diversificazione delle tecnologie utilizzate, determina di fatto l'esistenza di più sorgenti di impatto potenziale all'interno di una stessa area, rendendo difficoltosa la precisa

identificazione della sorgente responsabile dell'impatto. Ad oggi quindi, nell'ambito dello studio delle emissioni prodotte dagli impianti di trattamento dei RSU, risulta strategica non solo l'analisi delle ricadute delle emissioni ai recettori, ma anche la caratterizzazione quantitativa e qualitativa delle sorgenti presenti. Le attività sperimentali presentate nel Capitolo 2 hanno come obiettivo principale quello di caratterizzare la sorgente emissiva rappresentata da un polo impiantistico, attraverso lo studio delle emissioni diffuse dalle coperture di discarica e delle emissioni convogliate, rappresentate dai camini dell'impianto di selezione dei RSU e dell'impianto di estrazione e recupero energetico del biogas di discarica. I risultati mostrano che le emissioni prevalenti sono quelle prodotte dalle coperture dei moduli di coltivazione della discarica, a causa delle elevate emissioni di  $\text{CH}_4$ , principale componente dei gas di discarica. I flussi emessi sono inoltre caratterizzati da specie volatili che si producono dalla degradazione della sostanza organica del rifiuto in condizioni anaerobiche, quali  $\text{H}_2\text{S}$  e composti idrocarburici sia alifatici, fra cui i terpeni, che aromatici. Malgrado l'efficacia dei sistemi di trattamento termico dei gas di discarica, le tracce di  $\text{CH}_4$  rilevate ai camini dell'impianto di recupero energetico, rappresentano inoltre una emissione significativa. Le emissioni prodotte dall'impianto di selezione dei RSU presentano concentrazioni di VOC significative, in particolare di composti ossigenati (aldeidi e alcoli). Tale impianto inoltre, a causa delle portate in gioco, presenta una elevata emissione di composti odorigeni espressa in termini di unità odorimetriche emesse. La distribuzione delle sorgenti nello spazio bidimensionale definito dalle due componenti principali individuate con la PCA, conferma questi risultati.

Dalle analisi in campo emerge che la vasca di coltivazione e le attività di conferimento giornaliero che vi hanno luogo, possono essere considerate sorgenti di odore rilevanti nell'ambito delle attività di smaltimento. L'obiettivo delle attività sperimentali illustrate nel Capitolo 3 è quello di valutare se l'emissione di gas con impatto sgradevole sia dovuta alle caratteristiche organolettiche del rifiuto conferito o ai gas prodotti dai fenomeni di degradazione della sostanza organica stessa ivi contenuta. Lo studio è condotto su campioni di FOS provenienti da due impianti di stabilizzazione meccanico-biologica e di fanghi prodotti da impianti di depurazioni delle acque reflue urbane ed industriali. Lo studio è condotto in diverse fasi: determinazione dei flussi emessi durante l'attività di conferimento e al termine della deposizione dello strato di copertura giornaliera; caratterizzazione dei rifiuti oggetto di indagine e test di metanazione; allestimento di banchi prova per la determinazione della eventuale riattivazione dei processi di degradazione dei rifiuti conferiti; analisi dei gas emessi in condizioni aerobiche ed anaerobiche dai processi simulati con i banchi prova. Dai risultati delle analisi svolte in vasca di coltivazione non è possibile definire una correlazione chiara fra i flussi emissivi rilevati ed il conferimento di rifiuti ad alto carico odorigeno. I test di metanazione mostrano invece che il campione FOS1 è caratterizzato da elevate produzioni di gas, mentre per il campione di fanghi industriali si osserva un effetto inibente dell'inoculo e conseguente arresto della metanogenesi. L'andamento dei parametri monitorati sui banchi prova mostra che, a partire dalle prime 4-6 ore di flussaggio, in condizioni aerobiche è possibile osservare una riattivazione dei processi degradativi per il campione di FOS1; mentre in condizioni anaerobiche, per tutti i campioni testati, i parametri di processo non indicano alcuna riattivazione dei processi degradativi nelle 24 ore di prova. Un numero rilevante di traccianti odorigeni è presente nei flussi emessi prima e durante lo svolgimento delle prove di riattivazione dai campioni di FOS1 e di fanghi civili. La concentrazione e la tipologia dei composti rilevati non varia successivamente alla riattivazione dei processi. Complessivamente si conclude che l'emissione di gas ad

elevato impatto odorigeno, che può verificarsi in fase di conferimento, è principalmente dovuta a processi di degradazione già attivi nei rifiuti conferiti.

Le strategie e misure tecniche previste dalla normativa europea per la minimizzazione degli impatti derivanti dalle emissioni dagli impianti di discarica, sono essenzialmente l'estrazione ed il trattamento termico del gas di discarica, il sistema di copertura, la riduzione del quantitativo di RUB avviati a smaltimento ed il divieto di conferimento di rifiuti non trattati. I risultati delle analisi in campo e dei test di laboratorio (Capitoli 2 e 3), mostrano come queste misure siano talvolta non efficaci. Da un lato la non corretta stabilizzazione dei rifiuti conferiti porta ad emissioni odorigene impattanti in fase di conferimento che, per essere limitate, richiederebbero di massimizzare le aspirazioni in area di coltivazione; dall'altro, nei moduli più vecchi dell'impianto di discarica, si assiste alla naturale diminuzione della produzione di gas e alla riduzione delle concentrazioni di metano. Il risultato è la produzione di un gas a basso potere calorifico che non permette un'efficace combustione. In entrambe i casi il gestore è costretto a limitare l'aspirazione determinando quindi un aumento dei flussi di sostanze emesse dalle coperture. In questo senso la biofiltrazione dei gas di discarica, oggetto del Capitolo 4, può essere considerata un sistema di trattamento efficace per l'ossidazione delle emissioni fuggitive con basso potere calorifico e l'abbattimento dei composti odorigeni. Considerando inoltre che, la piena attuazione della Landfill Directive comporterà una sostanziale diminuzione del gas prodotto dalle discariche, in quanto la produzione potenziale di biogas di rifiuti pretrattati è significativamente ridotta, è ragionevole supporre che in futuro questi sistemi potranno trovare una larga applicazione anche in discariche di moderna concezione. Le attività sperimentali presentate nel Capitolo 4 hanno per oggetto la valutazione delle efficienze di ossidazione del  $\text{CH}_4$  e di riduzione di composti odorigeni sia in campo, su un impianto di bio-coperture sperimentale, sia con test di laboratorio (test in colonna). Le bio-coperture, realizzate con materiali biofiltranti quali compost e FOS, sono costruite in corrispondenza del modulo in coltivazione di un impianto di discarica, in sostituzione di una copertura provvisoria in argilla. I risultati mostrano che le bio-coperture pilota implementate nel caso di studio sono un metodo efficace per la riduzione degli impatti, in particolare quella realizzata in FOS miscelata a compost (efficienze di ossidazione medie del  $\text{CH}_4$  pari al 75% con valori massimi pari al 100%). Si rileva tuttavia un peggioramento nelle performance del sistema in presenza di piogge ed in presenza di limitate concentrazioni di ossigeno, dimostrando la necessità di prevedere un piano di gestione e manutenzione specifico per questi sistemi. I risultati dei test in colonna dimostrano che è possibile raggiungere efficienze migliori con l'aggiunta di un flusso di aria al flusso di gas di discarica in ingresso.



# INDICE

<b>DECLARATION.....</b>	<b>I</b>
<b>PREFAZIONE.....</b>	<b>III</b>
<b>SOMMARIO.....</b>	<b>V</b>
<b>SIGLE E ABBREVIAZIONI.....</b>	<b>XII</b>
<b>CAPITOLO 1 - BACKGROUND E MOTIVAZIONI.....</b>	<b>1</b>
1.1 Gli impianti di discarica nel ciclo di gestione integrata dei rifiuti solidi urbani .....	1
1.2 I processi di degradazione della sostanza organica .....	3
1.2.1 Il gas di discarica .....	5
1.3 Impatti ambientali legati allo smaltimento in discarica .....	7
1.3.1 Emissioni di gas serra, impatti globali.....	9
1.3.2 Emissioni odorigene, impatti locali .....	14
1.4 Sistemi per il controllo delle emissioni gassose e la riduzione degli impatti .....	19
1.4.1 Metodi innovativi per la mitigazione delle emissioni gassose: la biofiltrazione ....	25
1.5 Obbiettivi della tesi .....	30
<b>CAPITOLO 2 - Caratterizzazione delle sorgenti emissive negli impianti di trattamento RSU</b>	<b>31</b>
2.1 Inquadramento del sito d'indagine.....	33
2.2 Materiali e metodi.....	37
2.2.1 Analisi delle emissioni diffuse.....	38
2.2.2 Analisi delle emissioni convogliate .....	50
2.3 Risultati e discussione.....	52
2.3.1 Analisi delle condizioni delle condizioni ambientali e meteo-climatiche presenti durante le attività.....	52
2.3.2 Emissioni Diffuse .....	56
2.3.3 Emissioni convogliate.....	117
2.3.4 Confronto fra le sorgenti emissive .....	124

2.4 Conclusioni .....	129
<b><i>CAPITOLO 3 - Studio della biodegradabilità in fase di conferimento e del carico odorigeno della FOS e altri rifiuti.....</i></b>	<b><i>131</i></b>
3.1 Materiali e metodi .....	133
3.1.1 Stima dei flussi emessi in vasca di coltivazione .....	134
3.1.2 Caratterizzazione dei rifiuti oggetto di studio .....	134
3.1.3 Banchi prova per lo studio della riattivazione dei processi di degradazione e studio dei traccianti odorigeni emessi.....	137
3.2 Risultati e discussione .....	141
3.2.1 Rifiuti oggetto di studio .....	141
3.2.2 Stima dei flussi emessi in vasca di coltivazione .....	144
3.2.3 Analisi dei gas prodotti dai rifiuti in condizioni controllate .....	152
3.2.4 Banchi prova per lo studio della riattivazione dei processi di degradazione .....	155
3.2.5 Studio dei traccianti odorigeni emessi.....	166
3.2.6 Banchi prova per lo studio della riattivazione dei processi di degradazione con variazione del parametro umidità .....	190
3.3 Conclusioni .....	201
<b><i>CAPITOLO 4 - Riduzione delle emissioni di gas serra dagli impianti di discarica mediante sistemi di abbattimento innovativi .....</i></b>	<b><i>203</i></b>
4.1 Materiale e metodi .....	204
4.1.1 Descrizione del sito di discarica .....	204
4.1.2 Le bio-coperture pilota .....	205
4.1.3 Test in colonna .....	207
4.1.4 Protocollo di monitoraggio del sistema pilota .....	208
4.1.5 Valutazione delle efficienze di ossidazione .....	210
4.2 Risultati e discussioni.....	213



4.2.1 Andamento delle condizioni meteo climatiche e caratterizzazione dei materiali in copertura.....	213
4.2.2 Profili delle concentrazioni, delle temperature e dei rapporti CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> .....	215
4.2.3 Stima delle efficienze di ossidazione e misure delle emissioni di CH <sub>4</sub> .....	220
4.2.4 Test in colonna.....	223
4.3 Conclusioni .....	227
<b>CONCLUSIONI.....</b>	<b>229</b>
<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>233</b>
<b>INDICE DELLE TABELLE E DELLE FIGURE .....</b>	<b>243</b>
<b>ALLEGATO 1: Stima dei flussi di CH<sub>4</sub> e di CO<sub>2</sub> emessi dalle coperture .....</b>	<b>251</b>

## SIGLE E ABBREVIAZIONI

ANPA	Associazione Nazionale per la Protezione dell'Ambiente
AIA	Autorizzazione Integrata Ambientale
APAT	Autorità per la protezione dell'ambiente e per i servizi tecnici
ARPAT	Autorità per la protezione ambientale della Toscana
ATO	Ambito Territoriale Ottimale
BAT	Best available techniques
BMP	Potenziale biochimico di metanazione [Nm <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> /kg <sub>TVS</sub> ]
BMP21	Potenziale biochimico di metanazione dopo 21 giorni [Nm <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> /kg <sub>TVS</sub> ]
BMPf	Potenziale biochimico di metanazione finale [Nm <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> /kg <sub>TVS</sub> ]
Bref	BAT reference document
Cn (C5-C9, C10-C12)	Idrocarburo a n atomi di carbonio
CER	codice Catalogo Europeo dei Rifiuti
CFC	Clorofluorocarburi
COD	Chemical Oxygen Demand
COT	Carbonio Organico Totale
D.Lgs.	Decreto Legislativo
D.M.	Decreto Ministeriale
D.P.R.	Decreto Presidente della Repubblica
DIEF	Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università degli Studi di Firenze
EEA	European Environment Agency
EDA	Analisi esplorativa dei dati (Exploratory Data Analysis)
ESDA	Analisi esplorativa spaziale dei dati (Exploratory Spatial Data Analysis)
FORSU	Frazione Organica da Rifiuti Solidi Urbani
FOS	Frazione Organica Stabilizzata
GB	Gasbildung [Nm <sup>3</sup> /kg <sub>TVS</sub> ]
GB21	Gasbildung dopo 21 giorni [Nm <sup>3</sup> /kg <sub>TVS</sub> ]
GHGs	Gas ad effetto serra (Greenhouse gases)
GPS	Global Position System
GWP	Potenziale serra (Global warming potential)
HC	Idrocaburi (Hydrocarbons)
IPA (PAH)	Idrocarburi policiclici aromatici (Polycyclic aromatic hydrocarbon)
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
IPPC	Integrated Pollution Prevention Control
IR	Infrared gas analyzer
IRD	Indice Respiriometrico Dinamico [mgO <sub>2</sub> /kg <sub>TVSh</sub> ]
IRDP	Indice Respiriometrico Dinamico Potenziale [mgO <sub>2</sub> /kg <sub>TVSh</sub> ]
IRDR	Indice Respiriometrico Dinamico Reale [mgO <sub>2</sub> /kg <sub>TVSh</sub> ]

ISO	International Standard Organization - Organizzazione Internazionale degli Standard
ISPRA	Istituto Superiore per la Protezione e Ricerca sull'Ambiente
MCI	Motore a Combustione Interna
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health
NMOCs - NMVOCs NMHCs	Composti organici non metanici (non-methane organic compound), Composti organici volatili non metanici (non-methane volatile organic compounds), Idrocarburi non metanici (non-methane hydrocarbons)
PCA	Principal component analysis
PCB	Policlorobifenili
PCDD	Policloro-dibenzo-p-diossine
PCDF	Dibenzofurano policlorurato
PID	Photoionization detector
ppb	Parti per bilione ( $10^{-9}$ )
ppm	Parti per milione ( $10^{-6}$ )
ppt	Parti per trilione ( $10^{-12}$ )
RL o LR	Limite di rilevabilità strumentale
RSU	Rifiuti Solidi Urbani
RUB	Rifiuti Urbani Biodegradabili
TS	Solidi Totali (Total Solids) [% p/p]
TVS	Solidi Totali Volatili (Total Volatil Solids) [% p/ps]
UM	Contenuto d'acqua, Umidità
UO	Unità Odorimetrica
UNECE	United Nations Economic Commissions for Europe
U.S. EPA	United States Environmental Protection Agency
VOC	Composti organici volatili (Volatile Organic Compounds)



## CAPITOLO 1 - BACKGROUND E MOTIVAZIONI

---

### 1.1 Gli impianti di discarica nel ciclo di gestione integrata dei rifiuti solidi urbani

Il sistema di gestione dei rifiuti prevede quali azioni prioritarie la prevenzione, il riutilizzo, il riciclaggio ed il recupero prima dello smaltimento. Secondo la *Waste Framework Directive* (Direttiva 2008/98/EC) la materia e l'energia che questa potrebbe produrre non devono essere smaltite in discarica se esiste un processo alternativo per il loro recupero che sia economicamente ed ambientalmente più sostenibile. Ribaltando questo assunto, all'interno del ciclo di gestione integrata la discarica è quindi la migliore soluzione per la gestione di quei rifiuti che sono stati prodotti e per i quali non esistono ancora processi economicamente ed ambientalmente sostenibili per il loro recupero, riciclaggio o riutilizzo. Questo significa che le discariche rivestono un ruolo importante e strategico all'interno del ciclo di gestione dei rifiuti (Scharff et al., 2007).

Il ruolo che lo smaltimento in discarica ha attualmente nel ciclo di gestione dei rifiuti a livello europeo può essere descritto attraverso l'analisi dei dati relativi alla produzione e al trattamento dei rifiuti solidi urbani (RSU) pubblicati dall'Environmental Data Center of Waste. Secondo quanto riportato da Eurostat (2015) con riferimento ai 28 stati membri, dei 470 kg/abitante di RSU avviati al trattamento nel 2013, 147 kg per abitante, ovvero circa il 31%, sono stati smaltiti in discarica. Nell'ultimo triennio 2011-2013 in esito anche del consolidamento delle politiche e delle normative comunitarie volte alla riduzione dei rifiuti destinati alla discarica, ed in particolare dei rifiuti biodegradabili, si registra con riferimento ai 28 stati membri una inflessione del quantitativo dei rifiuti destinati a tale forma di smaltimento del 12.8% (ISPRA, 2015).

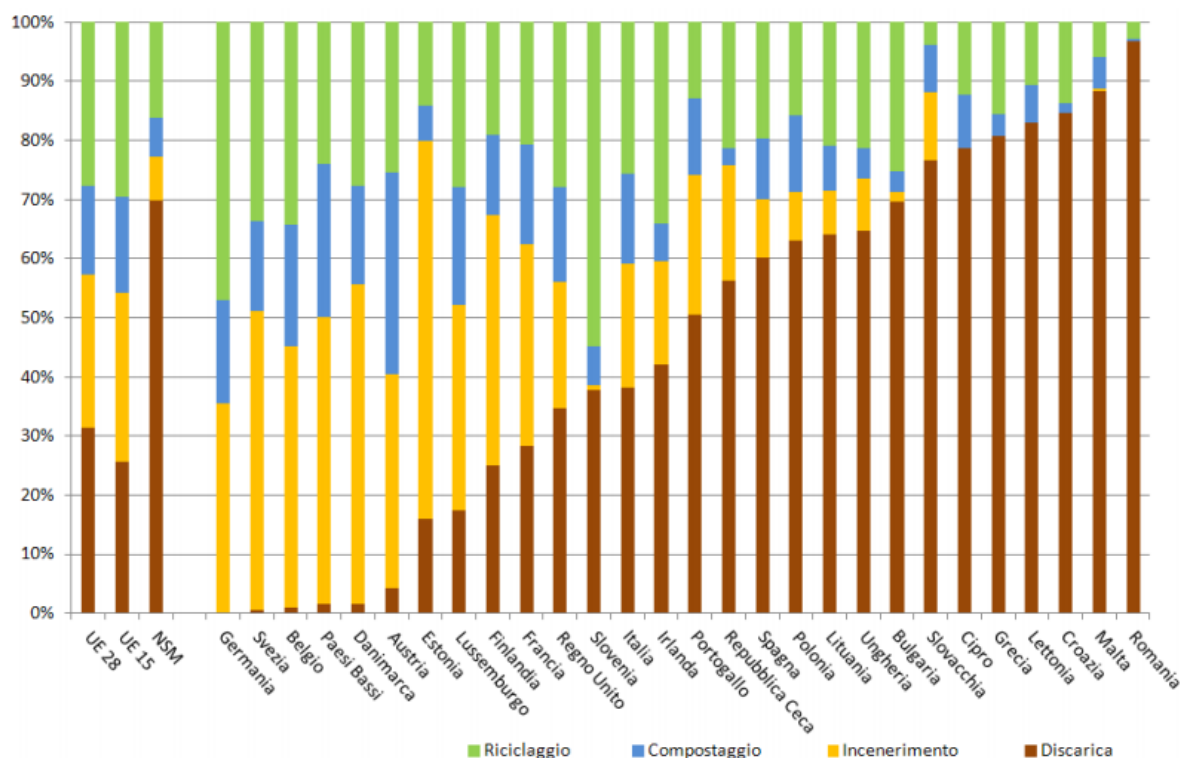


Figura 1.1: Ripartizione percentuale della gestione dei rifiuti urbani nell'UE, anno 2013 (da ISPRA, 2015, elaborazioni su dati Eurostat)

Il dato a livello europeo riflette anche la situazione italiana, secondo l'Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (ISPRA, 2015) infatti lo smaltimento in discarica rappresenta il 31% dei rifiuti urbani prodotti sul territorio nazionale. I rifiuti urbani smaltiti in discarica nel 2014 sono circa 9.3 milioni di tonnellate, facendo registrare, rispetto alla rilevazione del 2013, una riduzione di circa il 14%, pari a quasi 1.6 milioni di tonnellate di rifiuti. In totale risultano attualmente operativi sul territorio nazionale 172 impianti di discarica per rifiuti non pericolosi che smaltiscono rifiuti urbani.

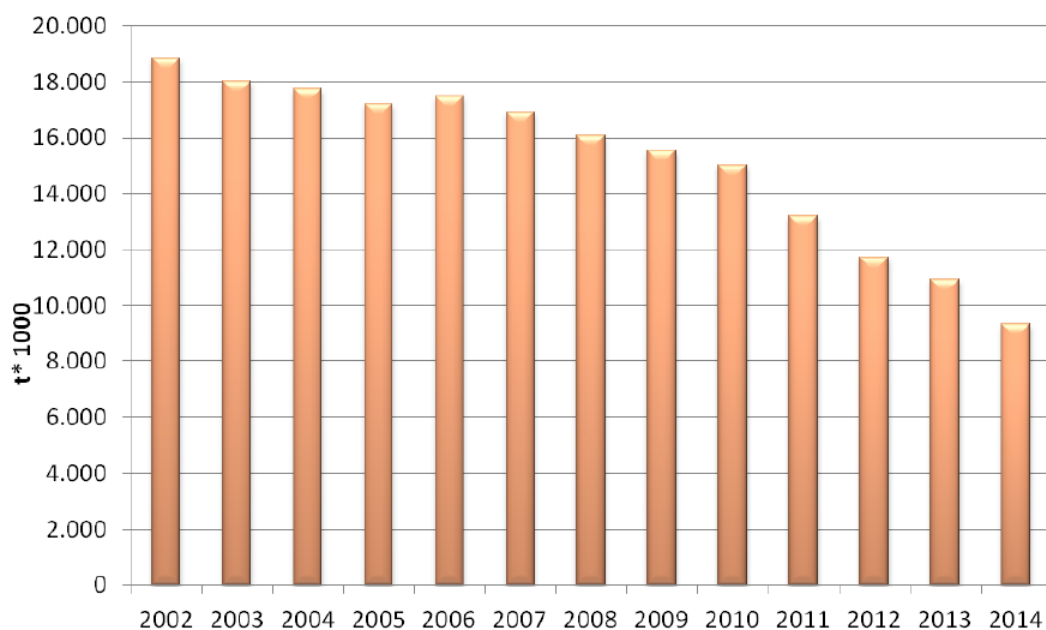


Figura 1.2: Smaltimento in discarica dei rifiuti urbani, anni 2002-2014 (da ISPRA, 2015).

## 1.2 I processi di degradazione della sostanza organica

I rifiuti conferiti in discarica sono soggetti ad un processo di degradazione risultante da una combinazione di processi chimici, fisici e biologici. Questi processi producono residui solidi, liquidi e gassosi la cui quantità e qualità dipende da numerosi fattori fra i quali la composizione dei rifiuti stessi. Per questo la discarica può essere considerata come un reattore biochimico all'interno del quale i processi di degradazione evolvono in condizioni non costanti (umidità presente nel rifiuto, composizione dei rifiuti, temperatura etc.).

I processi di degradazione del rifiuto all'interno del corpo di discarica possono essere schematicamente riassumibili in due fasi: una prima fase aerobica ed una successiva fase anaerobica. Complessivamente comunque i processi sono prevalentemente di tipo anaerobico in quanto la fase aerobica iniziale dura solo fino a quando è presente l'ossigeno ( $O_2$ ) dell'aria contenuta all'interno degli spazi vuoti fra i rifiuti. I processi microbiologici anaerobici sono di fatto gli stessi che avvengono nei reattori anaerobici di tipo controllato, anche se le condizioni che si verificano in discarica sono lontane dalle condizioni ottimali per lo sviluppo dei processi che vengono invece mantenute all'interno dei digestori anaerobici (mancanza di pretrattamenti, eterogeneità dei rifiuti conferiti, mancanza di miscelazione, eventuale carenza di acqua, moduli di coltivazione con differenti età e grado di degradazione, idrologia del corpo di discarica molto complessa etc.). In generale all'interno dei moduli di discarica possono avere luogo lunghe fasi acide prima che si inneschino i processi di generazione di metano ( $CH_4$ ) e il bilanciamento fra le flore batteriche acide e quelle metanogene può richiedere anche molti anni. Considerando i processi di degradazione anaerobica della sostanza organica e le perdite di processo come la produzione di gas e percolato, Manfredi e Christensen (2009) stimano che, con riferimento ad una discarica convenzionale, la metà del carbonio contenuto nei rifiuti conferiti in discarica è presente all'interno del corpo rifiuti anche dopo 100 anni dal loro conferimento.

I processi degradativi della sostanza organica presente nei rifiuti conferiti determinano le caratteristiche del modulo di discarica che sono riflesse dalla composizione di gas e del percolato generati. Christensen e Kjeldsen (1995) schematizzano l'andamento della composizione del gas di discarica e del percolato prodotti con un modello a otto fasi. Ogni fase è caratterizzata da differenti durate, da alcuni giorni ad alcune decadi. Con riferimento al modello riportato in Figura 1.3 gli autori non indicano degli intervalli temporali specifici per ogni fase, ma in generale indicano per le prime quattro fasi una durata compresa fra 20 e 35 anni dal completamento della coltivazione di un lotto.

L'ossigeno presente nell'aria contenuta negli spazi vuoti e in quella che diffonde all'interno degli strati più superficiali può sostenere brevi processi di degradazione aerobica (alcuni giorni). In questa fase si registra un aumento della concentrazione di anidride carbonica ( $CO_2$ ) nei gas prodotti ed un incremento della temperatura (60-70°C) dato che le reazioni che si sviluppano sono di tipo esotermico. Il percolato prodotto in questa fase è caratterizzato da pH tendenzialmente acidi e da un elevato contenuto di solidi sospesi. I quantitativi prodotti sono scarsi poiché il rifiuto non ha ancora raggiunto la propria capacità di capo e la sua produzione è principalmente dovuta alla canalizzazione dell'afflusso meteorico attraverso vuoti e vie di

scorrimento preferenziali. Quando l'ossigeno è stato consumato divengono dominanti le flore batteriche anaerobiche facoltative che continuano i processi di degradazione. In realtà, il passaggio dalla degradazione di tipo aerobico a quella di tipo anaerobico avviene con una fase transitoria, in corrispondenza della quale inizia a diminuire la concentrazione di  $O_2$  e si manifestano le prime condizioni anaerobiche (Bogner et al., 1996).

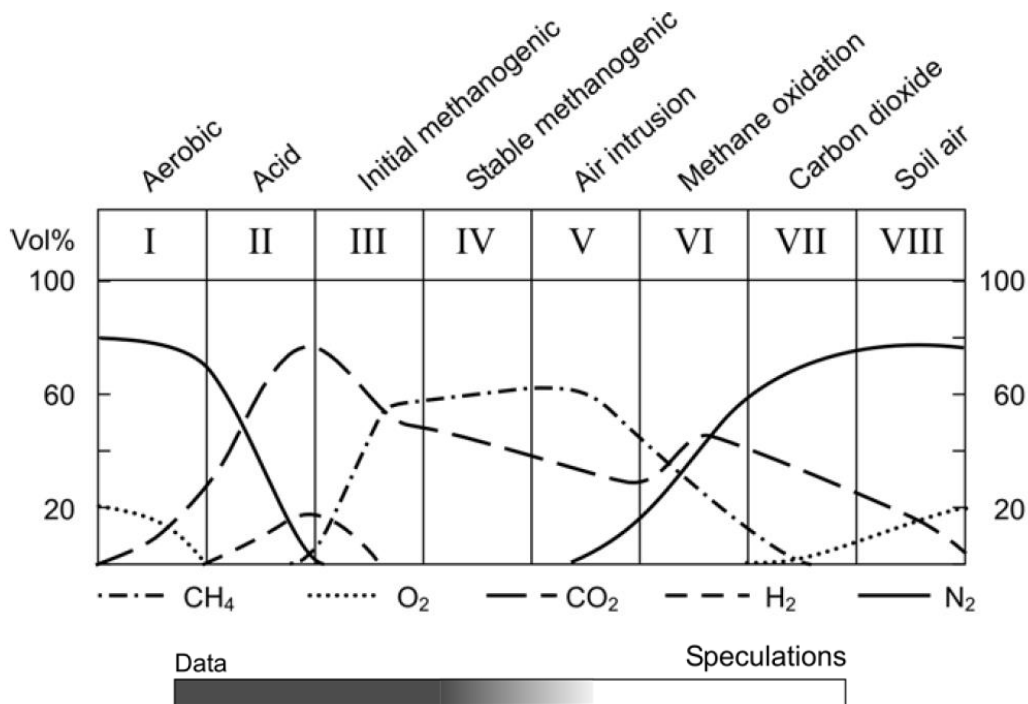


Figura 1.3: Evoluzione della composizione del gas di discarica nel tempo (Christensen e Kjeldsen, 1995)

In una prima fase anaerobica acida i processi prevalenti sono l'idrolisi e la fermentazione acida, nella quale si ha la produzione di  $CO_2$  e idrogeno ( $H_2$ ), acidi organici ed ammoniaca ( $NH_3$ ), ed il rilascio di energia termica. Il percolato prodotto durante questa fase è chimicamente aggressivo, caratterizzato da pH fortemente acido. Di seguito si sviluppano le flore batteriche acetogeniche che convertono gli acidi grassi volatili precedentemente prodotti in acidi più semplici (come ad esempio l'acido acetico). Questa fase può durare anche diversi mesi, tuttavia, localmente inizia gradualmente a verificarsi un bilanciamento fra le flore batteriche acidogeniche e quelle metanogeniche che porta alla produzione di  $CH_4$  (fase metanogenica iniziale). Mano a mano che le flore metanogeniche si sviluppano, le concentrazioni di  $CH_4$  all'interno del gas di discarica aumentano mentre diminuiscono le concentrazioni di  $CO_2$ . Questa fase può durare da alcuni mesi ad un paio di anni. Progressivamente la presenza delle due flore batteriche si bilancia fino al raggiungimento di una fase metanigena stabile in cui, all'interno del gas prodotto, le concentrazioni di  $CH_4$  risultano costanti e leggermente maggiori delle concentrazioni di  $CO_2$ . La diminuzione degli acidi organici porta ad un generale aumento del pH, il percolato prodotto in questa fase è infatti caratterizzato da valori di pH compresi fra 7 e 8 ed è pertanto meno aggressivo con un minor contenuto di sostanza organica. Durante questa fase vengono di norma prodotti anche azoto ( $N_2$ ) da processi di denitrificazione per riduzione dello ione nitrato e idrogeno solforato ( $H_2S$ ) da microrganismi riduttori dello zolfo. Le temperature all'interno della discarica possono in questa lunga fase essere superiori anche a  $35^\circ C$  come conseguenza



del calore che si produce durante le reazioni anaerobiche esotermiche e l'isolamento dall'ambiente esterno prodotto dagli strati di rifiuti.

Sulla base di osservazioni sperimentali a scala di laboratorio e a scala reale per vecchi siti di discarica, Christensen et al. (2010a) ipotizzano la presenza di ulteriori fasi successive:

- fase di intrusione dell'aria: quando la produzione di gas si abbassa l'aria può occasionalmente penetrare all'interno del corpo di discarica attraverso crepe nella copertura che si possono creare per l'eccessiva aridità del terreno utilizzato o in seguito all'assestamento dei rifiuti stessi; questo fenomeno è testimoniato dalla presenza di N<sub>2</sub> nel gas di discarica estratto;
- fase di ossidazione del metano: quando la produzione di CH<sub>4</sub> è trascurabile per l'esaurimento dei fenomeni di degradazione e l'intrusione di aria nella copertura è dominante, il CH<sub>4</sub> prodotto dagli strati sottostanti può essere ossidato in copertura ad opera di flore batteriche metanotrofiche;
- fase di inertizzazione: con l'esaurimento della sostanza organica e quindi dei fenomeni di degradazione (inertizzazione del rifiuto) gli autori ipotizzano che il gas di discarica abbia una composizione simile a quella dell'aria esterna che diffonde all'interno della copertura.

### 1.2.1 Il gas di discarica

Come precedentemente illustrato, il gas di discarica prodotto in fase metanogenica stabile, che per semplicità nel corso della trattazione potrà essere denominato impropriamente biogas, è principalmente composto da CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> ed in concentrazioni minori da vapore acqueo (H<sub>2</sub>O), N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S. In condizioni anomale la composizione del biogas da discarica può variare, in particolare: la presenza di O<sub>2</sub> ed elevate concentrazioni di N<sub>2</sub> indicano l'infiltrazione di aria all'interno dei rifiuti mentre, subito dopo il conferimento dei rifiuti, possono essere rilevate concentrazioni significative di H<sub>2</sub> (Tabella 1.1).

Tabella 1.1: Composizione del gas di discarica in fase metanogenica stabile e in condizioni anomale  
(valori fra parentesi), componenti principali (Damiani e Gandolla, 1992)

CH <sub>4</sub> [% v/v]	45-65
CO <sub>2</sub> [% v/v]	65-45
H <sub>2</sub> [% v/v]	0 (20-30)
O <sub>2</sub> [% v/v]	0 (max 20)
N <sub>2</sub> [% v/v]	10-0 (max 80)
H <sub>2</sub> S [ppm]	tracce
H <sub>2</sub> O [% v/v]	2-5

Oltre al CH<sub>4</sub> e alla CO<sub>2</sub>, il gas di discarica può contenere in traccia, ovvero in concentrazioni volumetriche comprese fra i ppt e ppb, più di 200 composti organici non metanici (Saquing et al., 2014; Scheutz et al., 2008) fra cui: composti idrocarburici alifatici (alcani ed alcheni) e aromatici; composti ossigenati come aldeidi, chetoni eteri ed esteri; composti organo-alogenati; terpeni; clorofluorocarburi e silossani (Brosseau e Heitz, 1994; Rettenberg et al., 1996; Allen et al., 1997; Eklund et al., 1998; Barlaz et al., 2004; Staley et

al., 2006). Questi gas possono essere emessi sia da processi di volatilizzazione diretta dai rifiuti conferiti che da processi di degradazione chimico-biologica che avvengono in discarica.

Tali composti, solitamente classificati come composti organici non metanici (NMOs) o idrocarburi non metanici (NMHCs) o più in generale composti organici volatili (VOC), rappresentano complessivamente meno dell'1% v/v del gas prodotto in fase metanogenica stabile e vengono quantificati ed individuati dalla letteratura scientifica come singole specie. Data la grande variabilità dei rifiuti smaltiti nelle discariche e le differenti condizioni ambientali non è di fatto possibile stimare, una composizione media univoca dei composti in traccia che possono essere presenti all'interno del biogas da discarica, come confermano gli ampi range di concentrazione riportati dagli autori El-Fadel et al. (1997) sulla base della analisi della letteratura scientifica (Tabella 1.2).

*Tabella 1.2: Composti in traccia nel gas di discarica (El-Fadel et al., 1997)*

Specie in traccia	Range di concentrazione [mg/m <sup>3</sup> ]
Alcoli	2 - 2500
Composti Solforati	3- 240
Idrocarburi alogenati	1 - 2900
Idrocarburi aromatici	30 - 1900
Aldeidi	0 - 200
Chetoni	0 - 50
Idrocarburi:	
Alcani	20 - 4500
Alcheni	6 - 1100
Cicloalcani	1 - 1000
Esteri	0 - 1300
Eteri	0 - 250

I composti contenenti ossigeno come alcoli, chetoni, esteri e acidi grassi volatili si formano solitamente nella fase primaria, a partire dalla componente organica contenuta nei rifiuti (Rettenberger e Stegmann, 1996). Dall'idrolisi dei carboidrati si formano infatti gli alcoli e successivamente gli acidi grassi volatili. Da questi composti, in ambiente acido, è favorita la produzione di esteri, molecole non polari che passano facilmente alla fase gassosa. Da stadi intermedi di ossidazione degli alcoli si ha la formazione di aldeidi e chetoni. I composti contenenti zolfo sono quelli che determinano principalmente l'odore del biogas e sono generati in tutte le fasi di generazione del gas di discarica (Scheutz, 2002). La degradazione degli amminoacidi, quali componenti principali delle proteine contenute nei rifiuti, porta alla formazione di metil- ed etil- mercaptani e vari altri prodotti di trasformazione e di ossidazione (dimetilsolfuri, dimetilbisolfuri etc.). Poiché le proteine sono sostanze organiche facilmente biodegradabili la formazione dei mercaptani ha solitamente luogo durante la fase di coltivazione (Rettenberger e Stegmann, 1996). Viceversa, la formazione di H<sub>2</sub>S ad opera dei batteri solfato-riduttori, avviene in stadi più avanzati della degradazione e la sua concentrazione varia fra 0 e 70 ppm. I composti idrocarburi possono essere prodotti dai processi di degradazione oppure possono essere già presenti nei rifiuti tal quali. La predominanza di questi composti è di norma associata a sezioni più vecchie dell'impianto (Parker et al., 2002) e si verifica in zone dove sono presenti condizioni che limitano la produzione di metano favorendo la produzione di idrocarburi con un minor peso molecolare e una minore solubilità (Tassi et al., 2009).

Fra le sostanze di origine antropica nel gas di discarica possono essere presenti idrocarburi saturi ed insaturi, in concentrazioni dell'ordine dei  $\text{mg/m}^3$  per quanto riguarda i bassi pesi molecolari (da C2 a C7) e dell'ordine dei  $\mu\text{g/m}^3$  per quelli i pesi molecolari maggiore (C8 - C12) (Damiani e Gandolla, 1992), ed idrocarburi alogenati. Queste sostanze sono considerate antropogeniche pertanto la loro presenza nel gas di discarica è dovuta a processi di volatilizzazione diretta dai rifiuti. Questi composti sono infatti largamente impiegati nei prodotti cosmetici, in medicinali, in solventi e saponi ed in rifiuti che contengono liquidi di refrigerazione o propellenti come bombolette spray. I composti aromatici non sono inoltre coinvolti nei processi di degradazione biologica e persistono pertanto all'interno del corpo di discarica. Alcuni composti organoclorurati possono invece essere soggetti in condizioni anaerobiche a processi di dealogenazione riduttiva ovvero possono subire processi di trasformazione in prodotti intermedi attraverso la sostituzione degli alogeni con atomi di idrogeno; ad esempio quindi durante la degradazione anaerobica possono accumularsi sostanze come il dicloroetilene ed il vinilcloruro prodotte a partire dal tetracloroetilene (Damiani e Gandolla, 1992). Le concentrazioni di questi composti sono tendenzialmente più alte nei gas prodotti in discariche per rifiuti industriali, tuttavia concentrazioni significative di questi idrocarburi vengono rilevate anche in gas campionati presso discariche per RSU (Scheutz, 2002).

### 1.3 Impatti ambientali legati allo smaltimento in discarica

I rifiuti allocati in discarica hanno, per loro natura, caratteristiche differenti dagli elementi costituiscono l'ambiente circostante. La presenza di un impianto di discarica ha quindi necessariamente un impatto sui comparti ambientali con cui è presente una interazione non solo durante le attività di costruzione e di gestione dell'impianto, ma anche dopo la sua chiusura.

Circa il 50% del carbonio contenuto all'interno dei rifiuti conferiti rimane in discarica per un tempo molto lungo (*carbon sink*) mentre la rimanente parte viene convertita dai processi di degradazione ed emessa come gas di discarica (circa il 90%) e come carico organico nel percolato (circa il 10%). Questo significa che in presenza di temperature ed umidità ottimali, i processi di degradazione del rifiuto efficienti producono emissioni di gas serra per almeno 20-30 anni, emissioni odorigene per circa 100 anni e rilevanti emissioni di percolato, in termini di COD (chemical oxygen demand) e composti azotati, per periodi considerabilmente più lunghi (Huber-Humer, 2004).

Gli impatti più rilevanti degli impianti di discarica sono quindi quelli che derivano dalla produzione di gas e percolato che, se non gestiti (emissioni incontrollate), rappresentano una fonte di rischio per danni sanitari, incendi ed esplosioni, danni alla vegetazione, impatti odorigeni, cedimenti non controllati del corpo di discarica, inquinamento della falda, inquinamento dell'aria ed effetto serra (El-Fadel et al., 1997). Gli impatti potenziali degli impianti di discarica, schematizzati in Figura 1.4, hanno per la maggior parte un effetto sull'ambiente locale con ripercussioni fino al chilometro di distanza dall'impianto, ad eccezione dell'effetto serra e della riduzione dell'ozono stratosferico che non hanno di fatto una relazione geografica diretta con l'impianto di discarica (Christensen et al., 2010b).

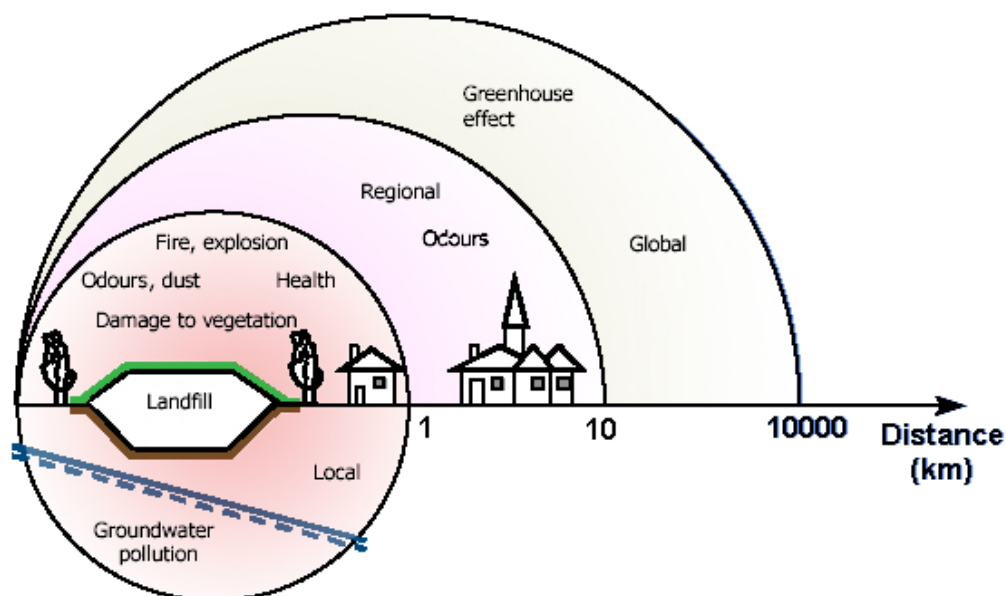


Figura 1.4: Impatti potenziali dagli impianti di discarica, scala di impatto (Kjeldsen, 1996)

Mentre per il percolato esistono ad oggi tecniche piuttosto semplici e consolidate per la sua gestione all'interno dei moderni impianti di discarica e gli impatti derivanti dalla sua emissione incontrollata sono limitati ad una scala locale, il gas di discarica è di più difficile gestione e la sua emissione è caratterizzata da impatti significativi non solo sulla scala locale ma anche a scala globale (Tabella 1.3). L'emissione in atmosfera del gas di discarica genera impatti anche molto tempo dopo che il rifiuto è stato smaltito, da decine a centinaia di anni: non solo il periodo in cui le emissioni sono significative può essere lungo, ma gli stessi composti emessi possono avere impatti di lunga durata (Fischer. et al., 1999).

Tabella 1.3: Caratteristiche degli impatti derivanti dalle emissioni incontrollate del gas di discarica  
(Fischer C. et al., 1999)

Compound	Concentration range	Scale of the impacts	Type of the impacts	Relevance	Expected trend of emission
CO <sub>2</sub>	20-50%	global	global warming	high	↗
		local	vegetation, asphyxia	high	
CH <sub>4</sub>	30-60%	global	global warming	high	↘
		local	vegetation, asphyxia	high	(slow)
		local	explosion and fire hazard	high	
Aromatic HC's	mg/m <sup>3</sup>	local	health hazard	low	↘
Halogenated HC's	mg/m <sup>3</sup>	global	environment persistence	high	↘
		local	health hazard, corrosion	high	
CFC's	mg/m <sup>3</sup>	global	global warming	low	↘
PCDD/F's	mg/m <sup>3</sup>	local	health hazard	punctually high (fires)	→
PAH's	mg/m <sup>3</sup>	local	health hazard	punctually high (fires)	→
Other NMOC's	mg/m <sup>3</sup>	local	odours, vegetation (ethylene)	low	↘ (slow)
H <sub>2</sub> S	0 – 20 g/m <sup>3</sup>	local	health hazard, odours, corrosion	high	→
Organosulphides	mg/m <sup>3</sup>	local	health hazard	high	→
			odours, corrosion	low	
CO	0 – 3%	local	asphyxia, explosion	low	↘
H <sub>2</sub>	0 . 20%	local	explosion	low	→
Hg	10 . 24 ng/m <sup>3</sup>	global	dispersion and bioaccumulation	unknown	↘
		local	health hazard	unknown	
Si compounds	mg/m <sup>3</sup>	local	wearing of equipment	unknow	↗
NH <sub>3</sub>	mg/m <sup>3</sup>	global	NOx formation	low	↘
		local	odours, health hazard	low	
N <sub>2</sub> O	mg/m <sup>3</sup>	global	global warming	unknown	possibly ↗
NO	mg/m <sup>3</sup>	global	acid deposition	low	↘
Dust/aerosols	mg/m <sup>3</sup>	local	health hazard	high for workers	possibly ↗

### 1.3.1 Emissioni di gas serra, impatti globali

Date le elevate concentrazioni di CH<sub>4</sub> contenute all'interno dei gas emessi, le discariche sono considerate considerevoli fonti antropogeniche di emissioni serra. Il CH<sub>4</sub> infatti è un gas ad elevato potenziale serra (GWP) pari a 28 su 100 anni (IPCC, 2013a). Numerosi fra i NMOC contenuti in traccia nel gas di discarica hanno inoltre un potenziale serra significativo, per alcuni da 1000 a 10000 volte quello della CO<sub>2</sub>. La CO<sub>2</sub> prodotta dai processi di degradazione in discarica è invece principalmente neutra rispetto all'effetto serra: poiché di origine biogenica, i quantitativi emessi non vengono di norma contati negli inventari delle emissioni di gas serra (GHGs).

Come è noto, nonostante i numerosi accordi multilaterali e politiche nazionali attuati per la mitigazione dell'effetto serra, a livello globale le emissioni di GHGs sono in aumento. L'*Intergovernmental Panel on Climate Change* - IPCC (2013b) riporta infatti che le emissioni di GHGs sono cresciute in media dell'1.3% per anno se si considera l'intero periodo dal 1970 al 2010 e del 2.2% con riferimento agli ultimi dieci anni (2000 - 2010). Considerando le emissioni di GHGs a livello globale, le emissioni prodotte dai 28 stati membri dell'Unione Europea conta poco meno del 10% delle emissioni prodotte dagli stati che aderiscono alla convenzione quadro delle Nazioni Unite sui cambiamenti climatici (*United Nations Framework Convention on Climate Change* - UNFCCC).

Come emerge dalla consultazione dell'inventario annuale europeo delle emissioni serra (EEA, 2015a), i paesi europei maggiormente responsabili nel 2013 delle emissioni serra risultano in ordine Germania, Regno Unito, Francia, Italia, Polonia e Spagna. Tuttavia, senza considerare il settore *Land Use activities and Land-Use Change and Forestry* (LULUCF), fra il 1990 e il 2013 le emissioni serra a livello europeo sono diminuite del 21.2% e, con riferimento a dati più recenti, dell'1.9 fra il 2012 e il 2013. Con riferimento all'Italia, i dati mostrano una riduzione delle emissioni in termini di CO<sub>2</sub> equivalente del 16.1% a partire al 1990 e del 6.7% con riferimento all'ultimo anno (Figura 1.5).

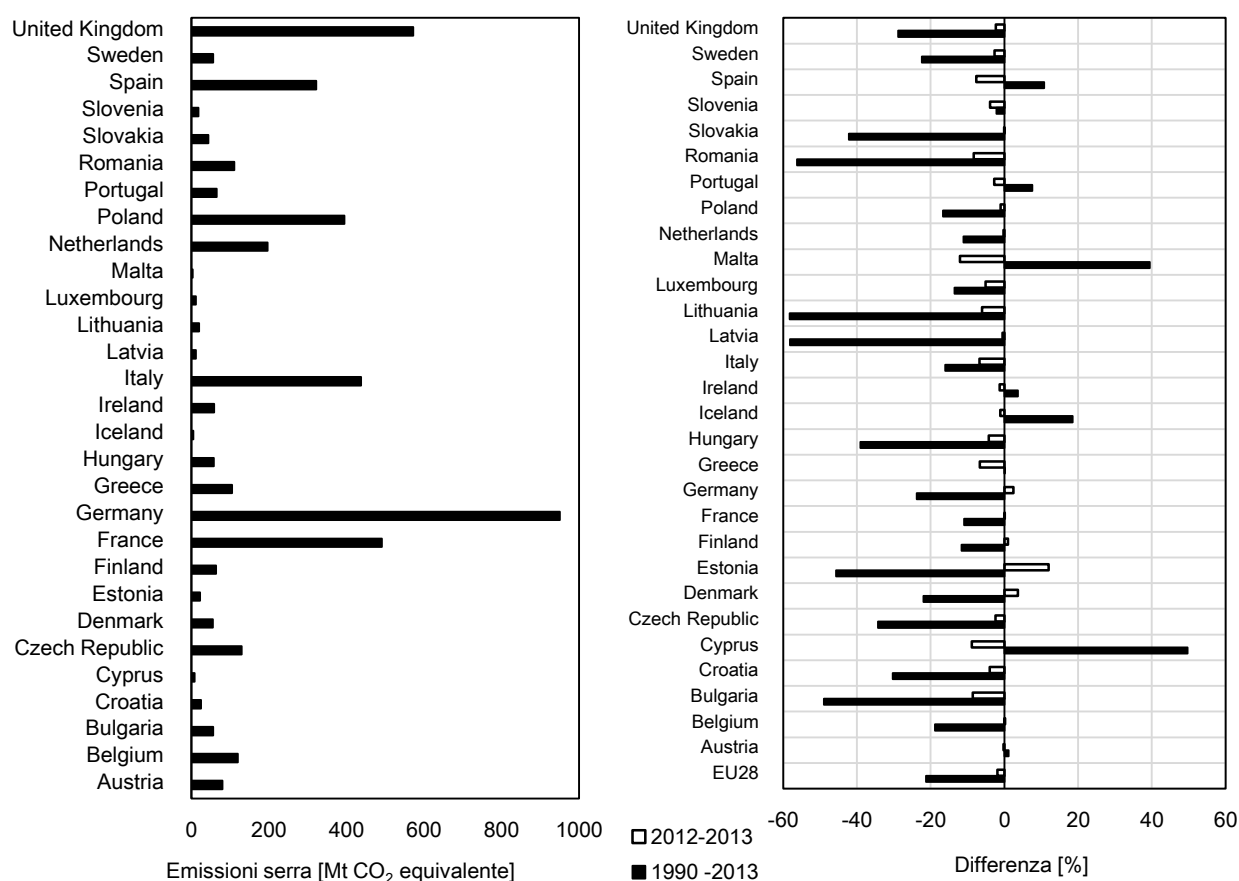


Figura 1.5: Emissioni serra 2013 e riduzione percentuale delle emissioni serra per stato membro  
(without LULUCF, with indirect CO<sub>2</sub>, Elaborazione dati EEA, 2015a)

Secondo i dati pubblicati nell'inventario, i processi legati alla gestione dei rifiuti (*5-Waste Management Sector*) rappresentano una fonte di gas serra marginale fra i settori industriali considerati; nel 2013 le emissioni serra prodotte da questo settore rappresentano circa il 3.4% del totale emesso, collocandolo in

coda al settore relativo alla produzione di energia, al settore agricolo ed al settore industriale. Tuttavia, con riferimento alle sole emissioni di CH<sub>4</sub>, le attività di gestione dei rifiuti rappresentano un settore di emissione rilevante secondo solo al settore agricolo. In particolare, con riferimento al 2013, circa il 29% del CH<sub>4</sub> emesso a livello europeo (pari a circa 137 milioni di tonnellate di CO<sub>2</sub> equivalente) è attribuibile alla gestione dei rifiuti, ed in particolare per un 82% alla gestione degli impianti di discarica (settore 5.A - *Solid Waste Disposals*). Storicamente infatti il CH<sub>4</sub> messo dalle discariche è la fonte di gas serra più considerevole nel settore dei rifiuti (IPCC, 2007). Secondo gli autori Matthews e Themelis (2007) lo smaltimento di rifiuti in discarica contribuisce a livello mondiale con 30-35 milioni di tonnellate di CH<sub>4</sub> anno alla emissione totale annuale di 550 milioni di tonnellate di CH<sub>4</sub>. I dati attuali relativi alle emissioni dagli impianti di discarica mostrano che, anche se gli impianti di discarica di RSU nella maggioranza dei paesi sviluppati sono dotati di sistemi di estrazione del gas di discarica attraverso cui questo viene raccolto e combusto in torcia o utilizzato per la produzione di energia, una quantità significativa di gas ancora viene emesso in atmosfera. Una fonte emissiva significativa è inoltre rappresentata dai piccoli siti di discarica attualmente in post-gestione nei quali il sistema di estrazione del gas è inefficiente o addirittura assente perché troppo costoso. In merito a questi siti sono presenti solo pochi dati, ma è lecito supporre che siano presenti almeno sul territorio nazionale numerosi vecchi impianti di discarica dato che, prima dell'implementazione della *Landfill Directive* (ovvero ante D.Lgs. 36/2003), lo smaltimento dei RSU era principalmente effettuato in Italia in piccole discariche comunali. Con riferimento alla Toscana ad esempio, si contano almeno 150 discariche chiuse presso le quali sono attualmente interessati da procedimento di bonifica (SIRA, 2015).

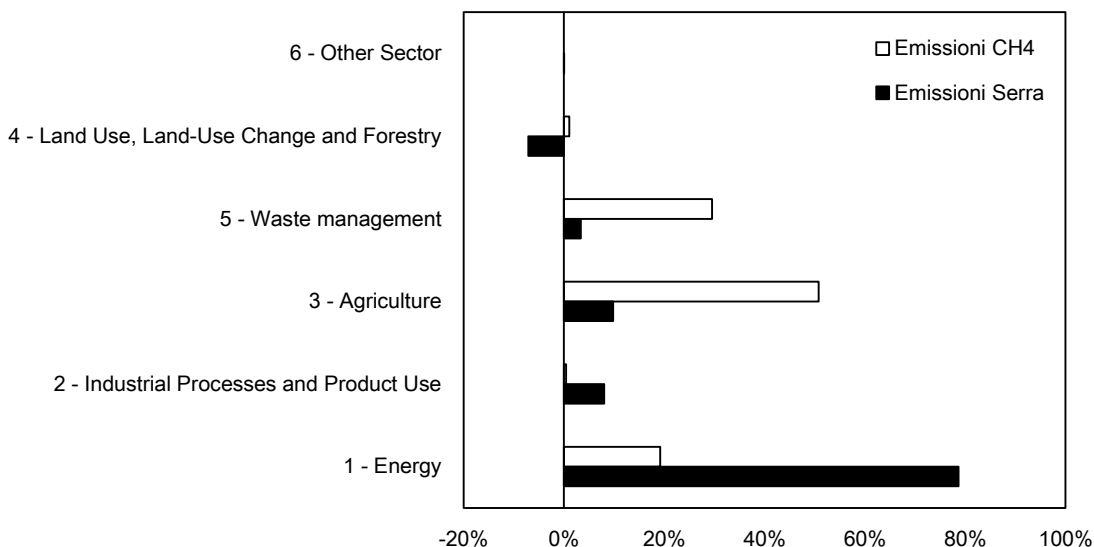


Figura 1.6: Emissioni serra ed emissioni di CH<sub>4</sub> per settore emissivo al 2013 (Elaborazione dati EEA, 2015a)

Osservando i dati relativi alle emissioni di CH<sub>4</sub> dal settore relativo alla gestione dei rifiuti in discarica (Figura 1.7), emerge che nel 2013 gli stati membri dell'Unione Europea hanno emesso circa 113 milioni di tonnellate di CO<sub>2</sub> equivalente come emissioni di CH<sub>4</sub>. In particolare l'Italia è uno dei paesi maggiormente emissivi, secondo solo a Regno Unito e Francia, con un totale di emissioni di CH<sub>4</sub> dalle discariche pari a 14 milioni di tonnellate di CO<sub>2</sub> equivalenti. I dati a livello nazionale sono grossomodo il linea a quanto si

osserva dai dati medi europei, in Italia infatti le emissioni attribuibili alle discariche rappresentano circa il 3.2% delle emissioni serra totali ed il 31.5% delle emissioni di metano.

Fra i settori emissivi che rientrano nella *Effort Sharing Decision* (Decisione n.406/2009/EU), il settore relativo alla gestione dei rifiuti in discarica per il quale si rileva la maggiore riduzione dei quantitativi di gas serra emessi a partire dal 1990 (circa il 42%), risultato ottenuto principalmente dal recepimento negli stati membri della Landfill Directive ed in particolare dall'implementazione di alcune misure di riduzione degli impatti come per la graduale riduzione dei quantitativi di RUB conferiti e l'istallazione di impianti per l'estrazione e il trattamento dei gas di discarica. Questo settore ha quindi contribuito quindi in maniera significativa alla riduzione complessiva delle emissioni serra e, sulla base dei dati inventariati, è possibile stimare che ad oggi il conferimento dei rifiuti in discarica produce circa 81 milioni di tonnellate di gas serra in meno rispetto a quanto avveniva del 1990, con un trend di riduzione annuale medio del 2.3 % ed una riduzione massima di 6.8% rilevata nell'ultimo anno di osservazione dei dati (2012-2013). In Italia le percentuali di riduzione delle emissioni serra da questa fonte dal 1990 sono più contenute (23%) indice del fatto che ci sono ancora margini di riduzione, come confermato dalla riduzione rilevata fra il 2012 e d il 2013 che è circa il doppio del dato europeo (12.7%).

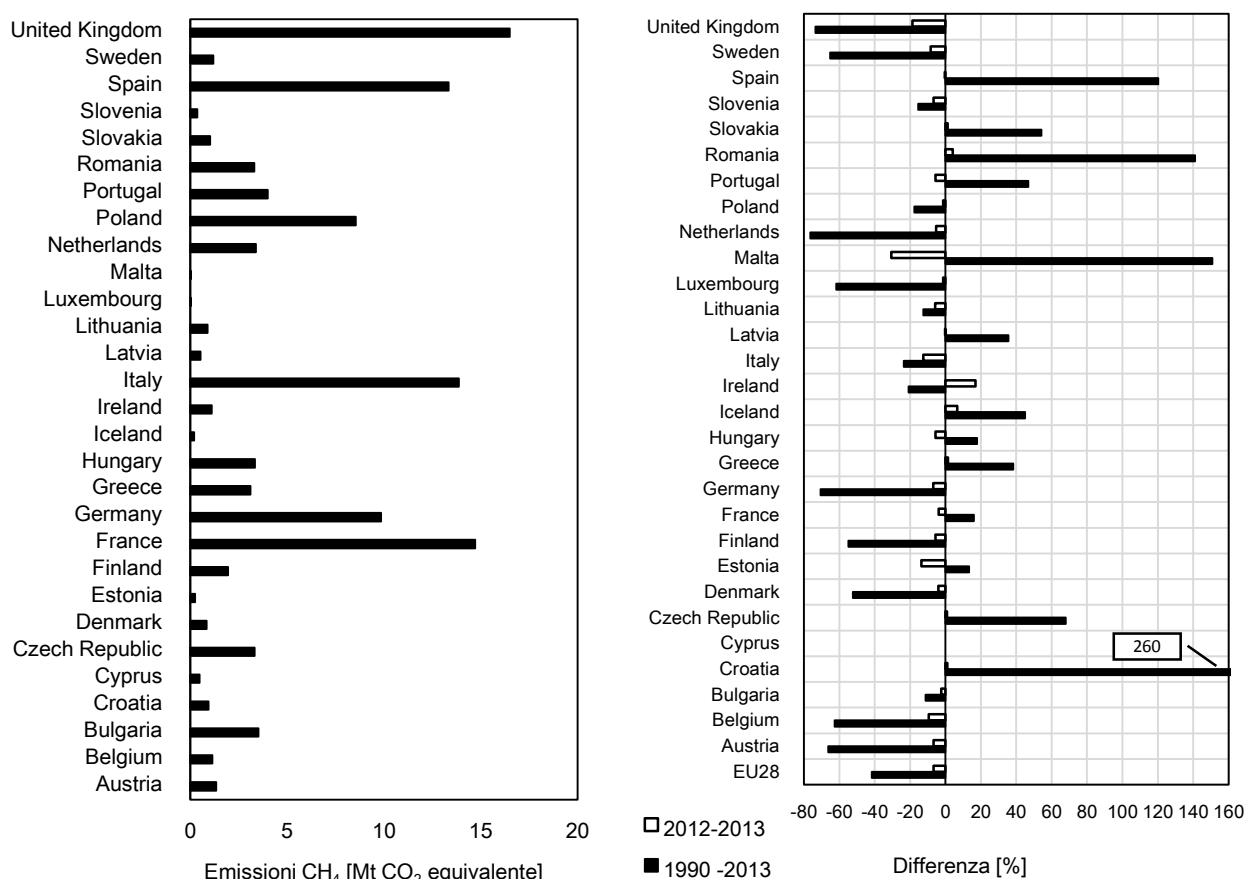


Figura 1.7: Emissioni CH<sub>4</sub> 2013 e riduzione percentuale delle emissioni di CH<sub>4</sub> per stato membro per il settore 5.A - Solid Waste Disposal (Elaborazione dati EEA, 2015a)

Le proiezioni relative alle emissioni di gas serra (EEA, 2015b) indicano una limitata diminuzione dal settore dei rifiuti nei prossimi anni se confrontata con gli altri settori. In particolare è attesa una riduzione di 23 Mt



di CO<sub>2</sub> equivalente fra il 2013 ed il 2020, corrispondente al 15% dei quantitativi emessi nel 2013, stimata principalmente come conseguenza al divieto del conferimento dei rifiuti biodegradabili non trattati (Landfill Directive - D.Lgs. 36/2003). Le proiezioni nazionali indicano invece un'emissione attesa dal settore del trattamento dei rifiuti pari a 14.7 Mt di CO<sub>2</sub> equivalente al 2020 e di 11.7 Mt di CO<sub>2</sub> equivalente al 2030 corrispondenti ad una riduzione di rispettivamente del 21% e del 37% delle emissioni stimate per il 2013 (EEA, 2015b).

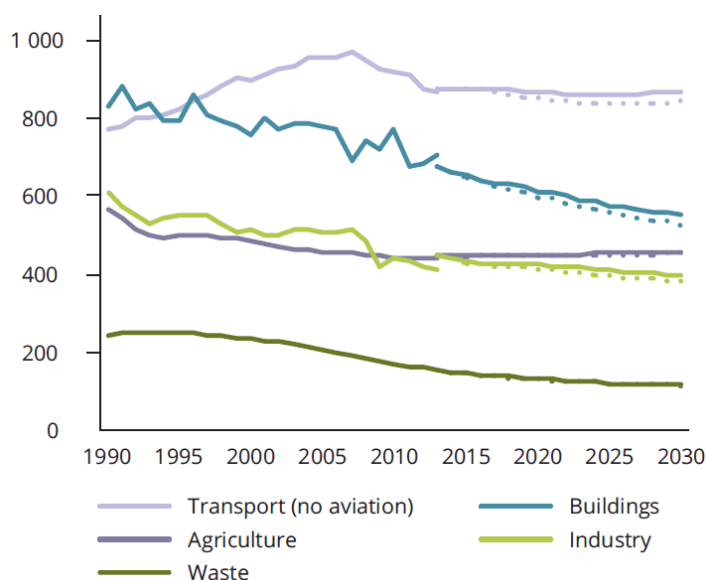


Figura 1.8: Andamento e proiezioni delle emissioni serra 1990 -2030 per settore fra quelli compresi nella Effort Sharing Decision (EEA, 2015a)

Come precedentemente riportato, aldilà delle componenti principali, il gas di discarica contiene una grande varietà di composti in traccia. Nonostante le emissioni dei NMOC siano caratterizzate da impatti più significativi a scala locale, questi composti includono anche alcune specie di gas climalteranti e con impatti significativi a scala globale (con riferimento alla Tabella 1.3 effetto serra, piogge acide e riduzione dell'ozono stratosferico).

Secondo quanto riportato dalla EEA nel dell'inventario annuale 1990-2013 delle emissioni nell'abito della convenzione UNECE sull'inquinamento atmosferico transfrontaliero a grande distanza (UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution - LRTAP), i quantitativi di NMVOCs emessi dagli Stati membri (EU-28) sono diminuite del 59% fra il 1990 e il 2013, e di un 0.9% nell'ultimo anno di osservazione dei dati (2012-2013). Fra gli stati membri Germania, Italia, Regno Unito e Francia risultano i paesi maggiormente emissivi. In Italia nel 2013 sono stati infatti emesse 906 Gg di NMVOC, in amento rispetto al 2012 (EEA, 2015c). Il settore della gestione dei rifiuti non rappresenta il settore emissivo dominante, tuttavia il contributo delle emissioni di NMVOCs prodotte dal conferimento dei rifiuti in discarica stimato a livello europeo per il 2013 è pari allo 0.5% delle emissioni totali (pari a 32 Gg).

### 1.3.2 Emissioni odorigene, impatti locali

Accanto ai problemi legati alle emissioni di gas serra quello delle emissioni di sostanze maleodoranti costituisce uno degli aspetti che rende problematica l'accettabilità e la realizzazione degli impianti di discarica. Le molestie olfattive sono classificate fra le maggiori cause di segnalazioni da parte dei cittadini alle autorità locali e alle agenzie regionali. La gravità del problema è evidente anche semplicemente effettuando una ricerca sul sito dell'Agenzia regionale per la protezione ambientale della Toscana (<http://www.arpat.toscana.it/>). Le segnalazioni di molestia olfattiva sono causate dagli impatti associati ad una vastissima varietà di processi produttivi e attività e il loro continuo aumento è dovuto al fatto che sempre più persone sono esposte alle emissioni odorigene sia per l'aumento o l'ampiamiento delle attività produttive che per un numero crescente di persone che vive attorno ad industrie emissive già esistenti (Nicell, 2009). Anche se i composti odorigeni non hanno necessariamente tossico o pericoloso per la salute umana, è stato dimostrato che il benessere delle persone è negativamente influenzato dalla esposizione ai cattivi odori (Sironi et al., 2005). L'esposizione agli odori infatti può causare una grande varietà di reazioni indesiderate nelle persone, che vanno dal fastidio a problemi di salute documentati; tuttavia data la natura soggettiva e spesso transitoria degli effetti, spesso gli impatti derivanti dalle emissioni odorigeni sono considerati più come fastidi che come problemi di ordine sanitario.

La percezione dell'odore è la risposta, diversa per ogni soggetto, all'interazione fra le molecole volatili con le cellule olfattive presenti nel naso. Dalle numerose ricerche effettuate nel campo delle emissioni olfattive, è risultato che quasi tutte le molecole con peso molecolare inferiore a 300 presentano un odore, sia perché le sostanze ad alto peso molecolare sono poco volatili, sia per la mancanza di ricettori capaci di percepire molecole di dimensioni maggiori. Di queste molecole non è definibile invece un peso molecolare minimo poiché anche quelle di ridotta grandezza (ad esempio ammoniaca e idrogeno solforato) sono dei forti odoranti (APAT, 2003). In linea generale, i composti odorosi riscontrabili nell'ambiente possono essere raggruppabili in: composti azotati, composti solforati, composti non saturi, composti ossigenati e composti alogenati. I gruppi funzionali maggiormente presenti sono quindi riassumibili in: gruppo aldeidico (-CHO); gruppo carbonilico (-C=O); gruppo carbossilico (-COOH); gruppo amminico (-NH<sub>2</sub>); gruppo idrossilico (-OH) e gruppo solfidrilico (-SH). La rimanente parte della molecola concorre a determinare l'odore del composto, che pertanto non è correlato unicamente al gruppo funzionale ma alla molecola stessa. Per questo la caratterizzazione qualitativa dei composti olfattivi risulta piuttosto complessa, frequentemente infatti uno stesso gruppo in combinazione con radicali differenti produce odori differenti. Nell'ambito degli impianti di trattamento dei rifiuti numerosi sono i composti responsabili dell'impatto odorigeno e non sempre la loro emissione è legata a processi fermentativi di degradazione dei rifiuti, già all'atto del conferimento dei rifiuti in discarica possono infatti verificarsi emissioni sgradevoli dovute a composti sia presenti tal quali all'interno dei rifiuti sia prodotti da una indesiderata pre-fermentazione dei rifiuti in fase di trasporto (Damiani e Gandolla, 1992). Durante la degradazione in discarica si assiste in ogni caso alla formazione di sostanze responsabili di cattivi odori fra i quali i più rilevanti sono esteri, H<sub>2</sub>S, composti solforati, alchilbenzeni, terpeni e altri idrocarburi (El-Fadel et al., 1997). Oltre ad essere responsabili di cattivi odori, questi gas sono caratterizzati da effetti nocivi per la salute anche se le concentrazioni con cui di norma vengono rilevati all'interno del gas di discarica non sono tali da rappresentare un effettivo pericolo. Gli effetti patogeni di

questi composti sono inoltre mitigati dalla loro stessa caratteristica osmogena, che rappresenta il primo e vero allarme e dai primi effetti irritativi a carico delle mucose e delle vie respiratorie. Non sempre tuttavia la soglia olfattiva è in grado di segnalare la presenza di questi composti in quanto la concentrazione limite di esposizione è più bassa della soglia olfattiva. Fra questi gli autori Damiani e Gandolla (1992) riportano l'acroleina, l'ammoniaca, l'acrilonitrile, la canfora, il dimetilformamide, il diossano, il metanolo, il tricloroetilene ed il tetracloruro di carbonio. Dall'analisi delle concentrazioni corrispondenti alla soglia olfattiva (Tabella 1.4) emerge che fra i composti in traccia rilevati nel gas di scarica i principali responsabili delle molestie olfattive possono essere considerati:

**Composti solforati:** particolarmente adatti ad indicare la presenza di condizioni anaerobiche; infatti, benché si formino anche in minima parte in condizioni aerobiche, in carenza di ossigeno la loro presenza è anche di tre ordini di grandezza maggiore. Lo zolfo è principalmente contenuto in alcuni aminoacidi e, negli scarti compostabili, il contenuto di zolfo è stimato da APAT (2003) nell'ordine del decimo di punto percentuale (0.4% negli scarti di cucina, 0.2% in carta e cartone, 0.1% nel legno, 0.56% nel letame). È possibile distinguere fra zolfo di origine inorganica, essenzialmente l'H<sub>2</sub>S, prodotto da diverse flore batteriche in condizioni anaerobiche dalla scissione degli aminoacidi, e composti solforati organici odorosi, fra cui i più comuni sono dimetilsolfuro, dimetildisolfuro, dimetiltrisolfuro. Fra i composti solforati il tracciante presente nelle concentrazioni maggiori è l'H<sub>2</sub>S. Questo composto, caratterizzato da odore di uova marce, a basse concentrazioni produce irritazione agli occhi e alle vie respiratorie mentre per concentrazioni più elevate, può portare a edema polmonare, perdita di coscienza fino al coma e morte. Tuttavia, viene comunemente esclusa la possibilità di intossicazione cronica legata ad una esposizione prolungata a basse concentrazioni. Altri traccianti appartenenti a questo tipo di composti che vengono di norma utilizzati sono i mercaptani. I mercaptani sono caratterizzati da una forte sgradevolezza dell'odore anche a basse concentrazioni e possono anch'essi portare all'edema polmonare e gravi irritazioni all'apparato respiratorio.

**Composti Azotati:** fra i quali i composti di maggior interesse sono NH<sub>3</sub> e le ammine che risultano dalla scissione degli aminoacidi in condizioni anaerobiche ad opera di numerosi batteri. L'NH<sub>3</sub>, caratterizzata da un odore pungente, può causare bronchiti croniche ed enfisema già a partire da concentrazioni basse ma prolungate.

**Composti ossigenati** ed in particolare i chetoni, composti organici carbonilici per i quali si segnalano effetti irritanti ad occhi e mucose nasali ed effetti narcotici e le aldeidi, composti ossigenati il cui primo effetto negativo è rappresentato da un'azione irritante sulle mucose delle vie aeree.

**Acidi organici:** acidi grassi a catena corta caratterizzati da una soglia olfattiva molto bassa che derivano principalmente da una incompleta ossidazione dei lipidi in condizioni di carenza di ossigeno. Per questo tipo di inquinante non sono riscontrabili particolari effetti patogeni ma si segnalano effetti irritativi con bronchiti in presenza di esposizione cronica.

**Terpeni:** composti più abbondanti in impianti che trattano rifiuti freschi. L'odore è tipicamente gradevole o fruttato.

Tabella 1.4: Soglia olfattiva di alcuni composti in traccia da letteratura scientifica

	1	2	3	4		1	2	3	4		
	[mg/m³]	[mg/m³]	[ppm]	[µg/m³]		[mg/m³]	[mg/m³]	[ppm]	[µg/m³]		
H <sub>2</sub> S	-	0.0007	0.014	0.00041	1.4	Composti solforati					
NH <sub>3</sub>	-	0.0266	39.6	1.5	38885	Metil-mercapt	0.00004	0.00004	0.082	0.00007	70
Idrocarburi Alifatici					Tiofene	0.003	0.0026	0.0026	-	-	
Pentano	-	6.6	3000	1.4	-	Etil-mercapt	-	0.000032	0.092	0.0000087	5.2
Esano	-	-	-	1.5	-	Isopropil-mercapt	-			0.000006	0.6
Butadiene	1	0.352	2.86	0.23	-	Propil-mercapt	-	0.0002	0.0746	0.000013	2.2
Pentene	0.6	-	-	0.1	-	Butil-mercapt	-	0.0016	0.0033	0.0000068	3
Cicloesano	2	1.435	1.435	2.5	-	Dimetil-solfuro	-	0.0025	0.0508	0.003	16
Metil-cicloesano	-	2000	2000	0.15	-	Dimetil-disolfuro	-	0.0001	0.3465	0.0022	258
Limonene	0.057	-	-	0.038	-	Composti ossigenati					
Terpene	1	-	-	-	-	Acetone	3	47.4666	1613.9	42	-
Idrocarburi aromatici					1,4-diossano	52	0.0108	612	-	-	
Benzene	9	4.5	270	2.7	-	Tetraidro-furano	0.21	7.375	177	-	-
Toluene	0.7	8.025	150	0.33	-	Methyl-Furano	-	90.45	90.45	-	-
Stirene	0.2	0.2021	860	0.035	-	Form-aldeide	-	1.47	73.5	0.5	1247
Xilene	0.4	0.348	174	0.041-0.38	-	Acetald.	-	0.0002	4.14	0.0015	549
Etilbenz.	0.2	8.7	870	0.17	-	Acroleina	-	0.0525	37.5	0.0036	46560
Naftalene	1	1.5	125	-	-	Propion-aldeide	-	0.0225	0.4029	0.001	193
Composti alogenati					Butirr-aldeide	-	0.0136	26.55	-	120	
Diclorofluorometano	-	-	-	160	-	Metanolo	6	-	-	33	-
Vinilcloruro	-	2000	4000	-	-	Etanolo	100	-	-	0.52	-
Tricloro-etilene	115	1.134	2160	3.9	-	Acetato di Etile	-	0.0196	665	0.87	-
Tetracloro-etilene	32	31.356	469	0.77	-	Acetato di vinile	-	0.36	1.65	-	-
Dicloro-propano	-	445.5	810	-	-	Acidi grassi					
1-2Dicloro-benzene	200	90	180	-	-	Acetico	-	2.5	250	0.006	4980
Composti azotati					Propionico	-	0.084	60	0.0057	123	
Metil-ammina	-	0.0252	12	0.035	3867	Butirrico	-	0.001	9	0.00019	73
Dimetil-ammina	-	0.0846	0.0846	0.044	9800	Valerico	-	-	-	0.000037	3
Etilammina	-	0.486	396	0.046	1497	Esanoico	-	-	-	0.0006	29
Trimetil-ammina	0.001	0.0008	0.0008	0.000032	11226	1 Damiani e Gandolla, 1992					
Dietil-ammina	0.1	0.06	114	0.048	911	2 Ruth, 1986					
						3 Nagata, 2003					
						4 APAT, 2003					

### 1.3.2.1 Tecniche di analisi delle emissioni odorigene

È chiaro che per un effettivo controllo e mitigazione degli impatti derivanti dalle emissioni odorigene è prima di tutto necessaria la loro quantificazione, utile ad operatori e progettisti per la conoscenza del processo emissivo e quindi per la pianificazione di interventi migliorativi come modifiche impiantistiche o l'inserimento di sistemi di abbattimento. Il controllo delle emissioni odorigene sta diventando infatti un fattore centrale nella progettazione di nuovi impianti al fine dell'ottenimento delle autorizzazioni da parte degli organi competenti. Numerose sono le procedure utilizzate dagli organi di governo del territorio per la limitazione degli impatti attraverso la prescrizione di conformità a limiti di emissione che può essere imposta sia in caso di segnalazioni da parte dei cittadini che al momento del rilascio di autorizzazioni all'esercizio per nuovi impianti produttivi o per modifiche sostanziali di impianti già esistenti (Nicell, 2009).

Sfortunatamente la misura degli impatti odorigeni non è di facile determinazione poiché prima di tutto la risposta ad un odore è una sensazione oggettiva, persone differenti trovano offensivi odori differenti e a differenti concentrazioni. Gli impatti odorigeni spesso, inoltre, non sono determinati dall'emissione di un solo composto ma da una miscela complessa di composti di difficile caratterizzazione (Gostelow et al., 2000). La misura della concentrazione in campo rappresenta un'attività tecnicamente e logisticamente complessa che richiede, per l'ottenimento di risultati attendibili, tempi di esposizione sufficientemente lunghi ed il controllo di numerosi fattori che possono influenzare l'emissione come il processo produttivo oggetto di indagine, le condizioni meteorologiche, la localizzazione della sorgente etc.. La misura dei composti emessi agli impianti di trattamento rifiuti e la valutazione del loro impatto odorigeno è spesso impegnativo poiché i VOC sono caratterizzati da proprietà chimico fisiche fra loro molto differenti e sono presenti in concentrazioni che vanno da molti ppm a pochi ppb (Brewer e Cadwallader, 2004).

Conformemente a quanto avviene per numerosi altri inquinanti regolati da specifiche normative, la conformità con i limiti di concentrazione di odore viene di norma verificata tramite il campionamento delle sorgenti emissive e l'applicazione di modelli di dispersione degli inquinanti (Nicell, 2009). Le tecniche disponibili per la misura e la quantificazione delle molestie olfattive sono di tre tipi: tecniche analitiche, ovvero l'analisi chimica; tecniche sensoriali, ovvero l'olfattometria dinamica; tecniche senso-strumentali, attraverso il naso elettronico (Cappelli et al., 2008).

La determinazione analitica delle componenti odorigene in un campione di gas consiste nella separazione, nell'identificazione e quindi nella quantificazione dei composti che costituiscono una miscela odorosa. In questo modo è possibile quindi monitorare puntualmente le sostanze chimiche presenti nelle emissioni, nonché verificare che le quantità di inquinanti emesse siano al di sotto del limite di legge. Il risultato di tale analisi è espresso in concentrazione delle molecole individuate. Il vantaggio di questo metodo e l'utilizzo di una tecnica consolidata che può essere quindi considerata oggettiva, ripetibile e accurata. Gli svantaggi sono principalmente dovuti invece alla difficoltà di correlare la composizione chimica di una miscela alle sue proprietà organolettiche (Stuetz et al., 1999); questa tecnica infatti non è in grado di misurare eventuali effetti di mascheramento o di sinergia fra le varie sostanze emesse. Un altro limite delle tecniche analitiche è dovuto alla sensibilità richiesta per la determinazione di alcuni composti; molte sostanze odorigene sono

caratterizzate infatti da soglie olfattive molto basse che possono in alcuni casi essere inferiori al limite di rilevabilità strumentale raggiungibile con questo tipo di tecniche. L'applicazione di questa tecnica di rilevazione prevede alcuni passaggi: il campionamento dell'emissione, l'arricchimento o la preconcentrazione del campione, il trasferimento degli analiti intrappolati allo strumento analitico, la separazione dei componenti presenti ed infine l'analisi qualitativa e quantitativa degli stessi. Le tecniche di arricchimento in uso si possono sostanzialmente suddividere in tecniche di arricchimento gas-solido e tecniche di arricchimento gas-liquido. Nel presente lavoro di tesi sono state utilizzate principalmente le tecniche di arricchimento gas-solido che prevedono l'adsorbimento degli analiti su un materiale ad elevata area superficiale. Questi vengono commercializzati sotto forma di cartucce, tubi di diverse dimensioni in cui il supporto solido (materiali a base di carbone, materiali polimerici, silice o allumina) è in forma granulare oppure sotto forma di membrana o di fibra. Gli analiti, una volta concentrati sul supporto solido, vengono recuperati affinché possano essere trasferiti allo strumento analitico tramite desorbimento termico o eluizione con un solvente. Una volta recuperati gli analiti vengono introdotti nello strumento analitico per la loro rilevazione e quantificazione. Le tecniche attualmente più utilizzate per questa operazione sono quelle cromatografiche. In particolare nel presente lavoro è stata utilizzata la gascromatografia abbinata alla spettrometria di massa (GS/MS) in cui il gascromatografo separa i composti presenti nel campione ed lo spettrometro di massa funziona da loro rilevatore.

Le tecniche sensoriali, che consistono nella valutazione dell'effetto odorigeno utilizzando il naso come sensore, consentono di valutare la reale misura della molestia olfattiva. La maggiore criticità di questo metodo è la soggettività della percezione che viene di norma superata attraverso l'individuazione di un panel di persone qualificate. Esistono due metodi per questo tipo di analisi:

- Olfattometria dinamica o statica: il campione odorigeno viene, prelevato in campo mediante idonei campionatori (Canister, sacchetti Nalophan), viene collegato ad un sistema di diluizione (olfattometro) e viene sottoposto a un gruppo di valutatori che giudica la percettibilità del campione (UNI EN 13725:2004);
- Fielding Inspection: si valuta la percezione di odore da parte di un team di esaminatori che viene accompagnato in punti specifici di immissione precedentemente determinati tenendo conto delle sorgenti di odore, delle condizioni meteo e dei venti.

Nel presente lavoro di tesi, per la valutazione dell'impatto delle emissioni prodotte da un polo di trattamento dei RSU (Capitolo 2), è stata utilizzata la tecnica dell'olfattometria dinamica. Questo metodo è basato sull'identificazione, da parte del gruppo di prova, della soglia di rilevazione olfattiva del campione, ossia della concentrazione in corrispondenza della quale il campione, dopo essere stato diluito, tende ad essere percepito dal 50% degli esaminatori che partecipano alla misurazione. Per la realizzazione di questa misura viene utilizzato l'olfattometro, strumento che diluisce il campione odorigeno con aria priva di odore. Durante una misurazione, il campione odorigeno è presentato al gruppo di prova dopo una serie di diluizioni decrescenti. Il risultato della prova olfattometrica di un campione è la concentrazione di odore espressa in unità odorimetriche per unità di volume (UO/m<sup>3</sup>), che esprime quanto il campione è stato diluito affinché venga raggiunta la sua soglia olfattiva. prevede il campionamento delle emissioni da sottoporre ad analisi

in un apposito contenitore e l'analisi del campione in camera olfattometrica tramite l'utilizzo di un olfattometro ed un panel di persone opportunamente preparate. Il campione viene aspirato dal sacchetto e fatto passare attraverso l'unità di prediluizione e misuratori di portata.

Le tecniche senso -strumentali prevedono l'utilizzo del cosiddetto naso elettronico. Questo strumento è costituito da un sistema di campionamento automatico dell'aria e da una matrice di sensori la cui risposta, rilevata da un dispositivo elettronico, viene trasferita ad un supporto informatico con relativo software di controllo che permette la quantificazione della concentrazione di odore. Il naso elettronico, che ha l'obiettivo di riprodurre l'olfatto umano nelle sue capacità principali di individuazione ed interpretazione dell'odore, nasce dall'esigenza di riuscire ad oggettivare il problema dell'odore rispetto alla olfattometria. In questo caso, il campionamento dipende dalla sua applicazione. Nel caso in cui si disponga di un campione in fase solida o liquida si ricorre ad test statico: il campione viene posto in contenitore sigillabile eventualmente scaldandolo per aumentare l'emissione del gas, fino al raggiungimento dell'equilibrio e si preleva una frazione della fase gassosa dallo spazio di testa con una siringa. Questa frazione viene poi iniettata nel flusso di aria ad umidità costante che viene quindi introdotta nella camera contenente i sensori. Un'altra metodologia di campionamento è quella di tipo dinamico, in cui il flusso di aria o gas passa direttamente attraverso il vial prima di essere iniettato in camera sensori. La parte principale del dispositivo è costituita dai sensori, che possono essere di tipo diverso. Sostanzialmente le molecole interagiscono con uno strato sensibile che ha la proprietà di cambiare le sue proprietà fisiche; questa variazione è quindi tradotta in segnale elettrico. Questo sistema di determinazione degli odori funziona in continuo con risposta in tempo reale e i dati ottenuti possono essere utilizzabili come input di un modello di diffusione previsionale dell'odore presso siti sensibili.

## 1.4 Sistemi per il controllo delle emissioni gassose e la riduzione degli impatti

Le modalità di gestione e controllo del gas prodotto dalle discariche per rifiuti non pericolosi vengono attualmente dettate dal D.Lgs. 36/2003, attuazione della Direttiva 1999/31/CE (Landfill Directive), che in allegato 1 definisce i criteri costruttivi e gestionali degli impianti di discarica. Secondo quanto riportato al punto 2.5 infatti *“le discariche che accettano rifiuti biodegradabili devono essere dotate di impianti per l'estrazione dei gas che garantiscano la massima efficienza di captazione e il conseguente utilizzo energetico”*. Secondo il D.Lgs., la gestione del biogas deve avvenire in modo tale *“da ridurre al minimo il rischio per l'ambiente e per la salute umana”* e con l'obiettivo di *“non far percepire la presenza della discarica al di fuori di una ristretta fascia di rispetto”*. Sempre ai sensi del punto 2.5 dell'allegato 1 del D.Lgs. 36/2003, si riporta che il gas estratto *“deve essere di norma utilizzato per la produzione di energia, anche a seguito di un eventuale trattamento”* e ...omissis... *“in caso di impraticabilità del recupero energetico la termodistruzione del gas di discarica deve avvenire in idonea camera di combustione a temperatura  $T > 850^{\circ}\text{C}$ , concentrazione di ossigeno  $\geq 3\%$  in volume e tempo di ritenzione  $\geq 0.3$  s. Il sistema di estrazione e trattamento del gas deve essere mantenuto in esercizio per tutto il tempo in cui nella discarica è presente*

*la formazione del gas e comunque per il periodo necessario come indicato all'articolo 13, comma 2".* Tale sistema ha quindi lo scopo di ridurre l'impatto sul comparto aria mettendo in depressione il corpo di discarica e minimizzando quindi le emissioni dei gas verso l'esterno attraverso la superficie. Il gas estratto (componente convogliata) deve essere inviato a recupero energetico o comunque trattato termicamente. Il sistema di estrazione del gas di discarica è di norma composto da pozzi o dreni preposti al convogliamento del gas dall'interno della discarica, da una rete di convogliamento (principale e secondaria) in cui sono di norma installate alcune stazioni di regolazione, da una o più centrali di aspirazione e da un utilizzatore finale (MCI, caldaia, torcia). Le tecnologie utilizzate per la realizzazione della rete di captazione sono molteplici e, in seguito all'approvazione dei piani di adeguamento delle discariche già esistenti ante D.Lgs. 36/2003, la trivellazione di pozzi di biogas verticali è stata la scelta progettuale più comune e pratica da attuare, ma non la migliore dal punto di vista dell'efficienza (Pecorini, 2010).

Oltre all'impianto di estrazione e combustione del biogas, il D.Lgs.36/2003 vede nella realizzazione della *barriera geologica* e della *copertura superficiale finale* un altro sistema necessario per la prevenzione dell'inquinamento ambientale e l'isolamento dei rifiuti conferiti dall'ambiente esterno. Il sistema di impermeabilizzazione del fondo e delle sponde e quello di copertura sono infatti concepiti dalla normativa con la finalità, attraverso la creazione di una barriera a bassa permeabilità nel primo caso e la realizzazione di una barriera multistrato in cui si alternano strati impermeabili e strati drenanti i gas nel secondo, di minimizzare contemporaneamente sia le infiltrazioni verso l'interno che i flussi non controllati verso l'esterno, quali fughe di biogas nel sottosuolo ed emissioni superficiali. In particolare al punto 2.4.3 dell'allegato 2, il D.Lgs. definisce in modo stringente i criteri costruttivi della copertura, caratterizzata da una precisa struttura multistrato composta almeno da:

1. *"strato superficiale di copertura con spessore maggiore o uguale a 1 m che favorisca lo sviluppo delle specie vegetali di copertura ai fini del piano di ripristino ambientale e fornisca una protezione adeguata contro l'erosione e di proteggere le barriere sottostanti dalle escursioni termiche;*
2. *strato drenante protetto da eventuali intasamenti con spessore maggiore o uguale a 0,5 m in grado di impedire la formazione di un battente idraulico sopra le barriere di cui ai successivi punti 3) e 4);*
3. *strato minerale compattato dello spessore maggiore o uguale a 0,5 m e di conducibilità idraulica di maggiore o uguale a  $10^{-8}$  m/s o di caratteristiche equivalenti, integrato da un rivestimento impermeabile superficiale per gli impianti di discarica di rifiuti pericolosi;*
4. *strato di drenaggio del gas e di rottura capillare, protetto da eventuali intasamenti, con spessore maggiore o uguale a 0.5 m;*
5. *strato di regolarizzazione con la funzione di permettere la corretta messa in opera degli strati sovrastanti."*

Per la verifica e la prevenzione di qualsiasi effetto negativo sull'ambiente causato dal funzionamento della discarica, il D.Lgs. 36/2003 prevede inoltre l'adozione da parte del gestore dell'impianto di procedure di sorveglianza e controllo da seguire in fase operativa e post-operativa. Il D.Lgs. obbliga quindi il gestore al monitoraggio periodico dei comparti ambientali con l'obiettivo di determinare l'andamento dei parametri che possono segnalare un impatto della discarica sull'ambiente ed accertare l'eventuale superamento di soglie



limite di accettabilità. Rispetto alle emissioni gassose, oggetto principale del presente lavoro di tesi, il D.Lgs. riporta al punto 5.4 dell'allegato 2 che *“per le discariche dove sono smaltiti rifiuti biodegradabili e rifiuti contenenti sostanze che possano sviluppare gas o vapori deve essere previsto un monitoraggio delle emissioni gassose, convogliate e diffuse dalla discarica stessa, in grado di individuare anche eventuali fughe di gas eterne al corpo della discarica stessa”*.

Oltre ai sistemi per il controllo e l'abbattimento delle emissioni è importante ricordare una delle strategie più importanti previste a livello europeo per contrastare le emissioni dagli impianti di smaltimento rappresentata dalla riduzione progressiva della quantità di rifiuti biodegradabili che possono essere smaltiti in discarica. La Landfill Directive ha stabilito infatti che quantità di rifiuti biodegradabili smaltiti in discarica dovesse essere ridotta dagli stati membri, con riferimento ai quantitativi prodotti nel 1995, del 75% entro il 2006, del 50% entro il 2009 e del 35% entro il 2016. Il D.Lgs. 36/2003, che ha recepito tale strategia, prevede il raggiungimento degli obiettivi strategici europei non come riduzione percentuale dello smaltimento rispetto al quantitativo prodotto al 1995, ma come riduzione sul pro-capite. La normativa nazionale, di gran lunga più restrittiva di quella europea non solo in termini quantitativi ma perché impone il raggiungimento degli obiettivi a livello di Ambito Territoriale Ottimale (ATO) (ISPRA, 2015), ha stabilito infatti che ogni Regione elaborasse un programma per la riduzione dei rifiuti biodegradabili da collocare in discarica ad integrazione del piano di gestione dei rifiuti, allo scopo di conferire in discarica, a livello di ATO, un quantitativo di rifiuti urbani biodegradabili inferiore a: 173 kg/anno per abitante entro il 2008, 115 kg/anno per abitante entro il 2011 e 81 kg/anno per abitante entro il 2016. Secondo la normativa, rientra nella categoria dei Rifiuti Urbani Biodegradabili (RUB) *“qualsiasi rifiuto che, per sua natura, subisce processi di decomposizione aerobica o anaerobica quali, ad esempio, rifiuti di alimenti, rifiuti dalla manutenzione dei giardini, rifiuti di carta e cartone”* ovvero quei rifiuti dal cui conferimento risulta una elevata produzione di emissioni liquide e gassose e quindi severi problemi ambientali.

Per il 2014, ISPRA (2015) riporta un pro capite nazionale di RUB smaltiti in discarica pari a 92 kg per abitante, al disotto del secondo obiettivo stabilito dalla normativa italiana per il 2011 e vicino a quello previsto per il 2018. Tuttavia, i dati a livello regionale mostrano che solo 8 Regioni hanno conseguito in anticipo l'obiettivo fissato per il 2018 e che molte di esse sono ancora lontane da quello che era previsto per il 2008 (Figura 1.9).

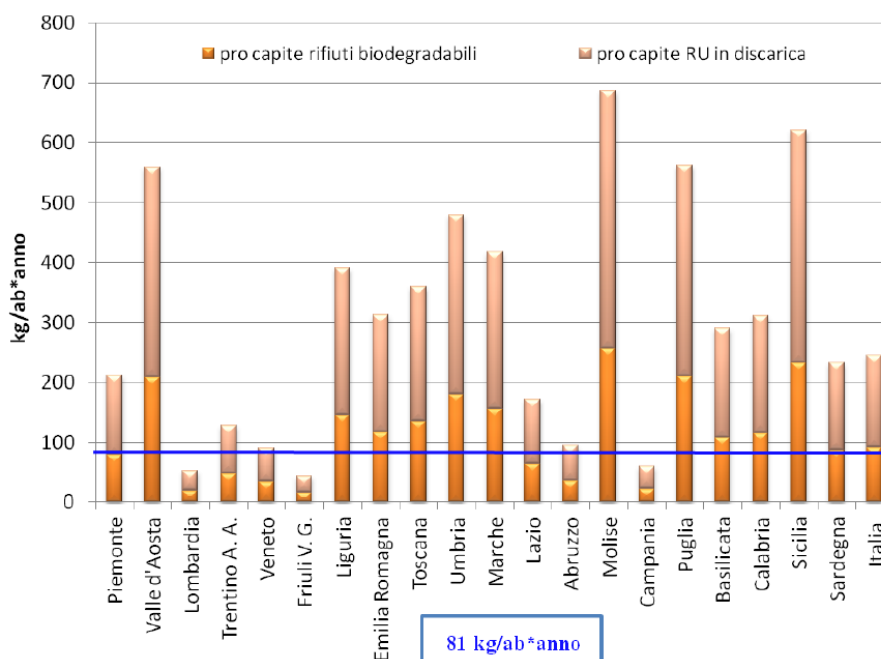


Figura 1.9: Smaltimento pro capite di RUB per Regione, anno 2014 (ISPRA, 2015).

Oltre a quanto previsto per la riduzione del conferimento dei RUB in discarica, i criteri di ammissibilità dei rifiuti in discarica rappresentano sicuramente una misura efficace per la riduzione significativa dei gas generati dai processi di degradazione degli stessi. Ai sensi della Landfill Directive e del D.Lgs. 36/2003 infatti *“i rifiuti possono essere collocati in discarica solo dopo trattamento”*. Tale obbligo di fatto impedisce agli stati membri di conferire in discarica rifiuti, come quelli che contengono quantità significative di frazione organica, che non siano stati preliminarmente stabilizzati, al fine di ridurre il più possibile *“le ripercussioni negative sull'ambiente risultanti dalle discariche”* (articolo 1, comma 1, Landfill Directive). Al riguardo si ritiene utile riportare i contenuti della Circolare del 6 agosto 2013 (cosiddetta *Circolare Orlando*) con la quale, proprio ai fini della corretta applicazione del D.Lgs. 36/2003 a seguito di una costituzione di mora inviata dalla Commissione Europea dalla Repubblica italiana per la violazione della Landfill Directive e della Direttiva 2008/98/CE, il Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare ha voluto fornire alcuni chiarimenti operativi circa l'ammissibilità dei rifiuti in discarica. Il Ministero ha infatti chiarito che *“la trito vagliatura, pur rappresentando un miglioramento della gestione dei rifiuti indifferenziati, non soddisfa da sola l'obbligo di trattamento previsto dall'art.6, lettera a) della Direttiva 1999/31/CE. Tale obbligo, previsto dall'ordinamento nazionale - art.7, comma 1, del D.Lgs. 36/2003- deve necessariamente includere un'adeguata selezione delle diverse frazioni dei rifiuti e la stabilizzazione della frazione organica”*.

Da quanto finora esposto, emerge che la riduzione degli impatti generati dallo smaltimento dei RSU in discarica è una delle priorità delle politiche europee per la gestione dei rifiuti; tuttavia, nonostante le strategie e le misure tecniche previste dall'attuazione della Landfill Directive per il controllo e la minimizzazione delle emissioni dei gas di discarica, sono ancora presenti numerose criticità, in particolare relativamente ai gas di discarica con basso potere calorifico, ovvero gas a basse concentrazioni di CH<sub>4</sub>. Come riportato da Smith et al. (2001), quando le concentrazioni di CH<sub>4</sub> nel gas di discarica sono troppo basse per effettuare la sua combustione senza ricorrere all'aggiunta di altro combustibile come il gas naturale, i gas estratti sono emessi senza essere trattati termicamente. A tal proposito si ritiene utile

richiamare quanto riportato dalle Linee Guida per la gestione dei gas di discarica (*Landfill Gas Control - Guidance on the landfill gas control requirements of the Landfill Directive*), documento esaminato dagli stati membri e approvato il 17 dicembre 2013 dalla *Commissione per l'Adeguamento al Progresso scientifico e tecnico delle direttive sui rifiuti* (Technical Adaptation Committee), commissione istituita ai sensi dell'articolo 39 della Direttiva 2008/98/EC responsabile dell'attuazione della Waste Framework Directive. Questa guida, che costituisce un documento ausiliario della Landfill Directive, è stata elaborata al fine di:

- Aiutare le autorità competenti a migliorare la raccolta del CH<sub>4</sub> attraverso il rispetto dei requisiti della Landfill Directive;
- Fornire chiarezza sui requisiti di controllo dei gas di discarica nel contesto dei requisiti tecnici e normativi della Landfill Directive;
- Definire i criteri più importanti per assicurare un'efficace estrazione, trattamento e utilizzo dei gas di discarica.

Di fatto la guida redatta dalla Technical Adaptation Committee (2013), integra le misure tecniche previste dalla Landfill Directive per il controllo dei gas di discarica sopra presentate, con misure tecniche addizionali che non sono definite direttamente dalla Direttiva ma che, con le stesse finalità, vengono applicate da alcuni stati membri. Nella Landfill Directive sono infatti presenti alcune lacune tecniche che, nel tempo, gli stati membri hanno colmato trovandosi a gestire casi applicativi non previsti dalla normativa comunitaria di settore, in particolare rispetto alla gestione e al trattamento di emissioni residuali di gas di discarica. Di seguito si riportano gli elementi di interesse riscontrati nelle Linee Guida con particolare riferimento alle tecnologie innovative che saranno presentate nel prossimo paragrafo e che saranno approfondite nel Capito 4.

Tabella 1.5: Lista delle linee guida alla gestione del gas di discarica degli Stati Membri

Regno unito	UK Waste Industry Code of Practice on Landfill Gas	<a href="http://www.esauk.org/reports_press_releases/esa_reports/LandfillgasICoP2012web.pdf">http://www.esauk.org/reports_press_releases/esa_reports/LandfillgasICoP2012web.pdf</a>
	UK Waste Industry Code of Practice On Perimeter Soil Gas	<a href="http://www.candpenvironmental.co.uk/docs/perimeter.pdf">http://www.candpenvironmental.co.uk/docs/perimeter.pdf</a>
	Environment Agency Guidance on the Management of Landfill Gas	<a href="https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/321606/LFTGN03.pdf">https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/321606/LFTGN03.pdf</a>
Irlanda	EPA Guidance Note on Landfill Flare and Engine Management and Monitoring (AG7)	<a href="http://www.epa.ie/pubs/advice/air/emissions/guidancenoteonlandfillflareandenginemanagementandmonitoringag7.html#.Voj-ivnhDIU">http://www.epa.ie/pubs/advice/air/emissions/guidancenoteonlandfillflareandenginemanagementandmonitoringag7.html#.Voj-ivnhDIU</a>
	EPA Guidance on Surface VOC Emissions Monitoring on Landfill Facilities (AG6)	<a href="http://www.epa.ie/pubs/advice/air/emissions/surfacevocemissionsmonitoringonlandfillfacilitiesag6.html#.Voj-n_nhDIU">http://www.epa.ie/pubs/advice/air/emissions/surfacevocemissionsmonitoringonlandfillfacilitiesag6.html#.Voj-n_nhDIU</a>
	EPA Guidance on Management of Low Levels of Landfill Gas	<a href="http://www.epa.ie/pubs/advice/waste/waste/managementoflowlevelsoflandfillgas.html#.Voj-sfnhDIU">http://www.epa.ie/pubs/advice/waste/waste/managementoflowlevelsoflandfillgas.html#.Voj-sfnhDIU</a>
Svezia	SGI guidance on inventory, survey and risk classification of old landfills - leachate and landfill gas (in svedese)	<a href="http://www.naturvardsverket.se/upload/stod-i-miljoarbetet/vagledning/deponi/deponi-rapport-sgi-lakvatten-o-deponigas.pdf">http://www.naturvardsverket.se/upload/stod-i-miljoarbetet/vagledning/deponi/deponi-rapport-sgi-lakvatten-o-deponigas.pdf</a>
Francia	ADEME guidance on optimisation of landfill gas capture (in francese)	<a href="http://www.optigede.ademe.fr/sites/default/files/fichiers/Guide_optimiser_captage_biogaz.pdf">http://www.optigede.ademe.fr/sites/default/files/fichiers/Guide_optimiser_captage_biogaz.pdf</a>

Il primo elemento di novità rispetto ai contenuti della Landfill Directive è rappresentato sicuramente dal riconoscimento della possibilità che, in alcuni impianti a causa proprio delle caratteristiche di stabilità e non reattività dei rifiuti ammessi, la produzione di gas sia trascurabile. In questo caso la Technical Adaptation Committee (di seguito Comitato Tecnico) prevede che il gestore debba darne prova all'autorità competente sia sulla base dei rifiuti accettati che attraverso attività di monitoraggio sito-specifiche. Deve essere prevista inoltre una revisione continua delle produzioni per verificare che il quantitativo di gas prodotto continui ad essere effettivamente trascurabile nel tempo. Il Comitato Tecnico prevede inoltre che, se nel sito di discarica non è più possibile mantenere in funzione il sistema di trattamento attivo (ovvero con sistema di estrazione), le produzioni di gas possono essere ritenute trascurabili. Nel caso in cui le portate estratte o le concentrazioni di  $\text{CH}_4$  siano tali che non è più possibile far funzionare un sistema attivo di raccolta, estrazione e trattamento dei gas prodotti (compresi processi di bio-ossidazione o torce a basso potere calorifico) l'autorità competente è autorizzata a dichiarare che non è più necessario il suo mantenimento e può considerare la possibilità di richiedere al gestore che la quantità residuale sia trattata attraverso sistemi di passivi di ossidazione del metano.

Un altro elemento interessante è rappresentato dalle indicazioni tecniche che devono essere intraprese dal gestore dell'impianto per massimizzare la quantità di gas di discarica estratto e avviato al trattamento al fine di minimizzare la sua emissione in atmosfera. Per brevità non si riportano ulteriori dettagli in merito ma si rimanda alla consultazione del documento integrale e delle linee guida nazionali esistenti riportate in Tabella 1.5.

Relativamente all'utilizzo del gas estratto il Comitato Tecnico richiama il concetto della Best Available Techniques che devono essere applicate per la massimizzazione dell'energia prodotta con riferimento all'intero ciclo di vita della discarica. Un contributo sicuramente innovativo rispetto alla Landfill Directive è quello fornito dal paragrafo relativo alla combustione in torcia che, ai sensi della normativa europea, deve avvenire quando si dimostra l'impossibilità tecnica di produrre energia. L'operatore deve infatti garantire che il quantitativo massimo di gas di discarica sia ossidato durante tutto il ciclo di vita della discarica secondo la seguente gerarchia di processi: combustione in torcia ad alta temperatura, combustione in torcia a basso potere calorifico, altre tecnologie utili alla ossidazione del  $\text{CH}_4$ . Il Comitato Tecnico prevede inoltre che questa gerarchia debba essere applicata non solo quando i quantitativi di gas prodotti ed le concentrazioni di  $\text{CH}_4$  presenti si riducono, ma anche quando, durante la coltivazione, la qualità dei gas prodotti non sono idonee per il recupero energetico.

Una presentazione delle tecnologie applicabili quando la combustione in torcia non è tecnicamente ed economicamente praticabile che sfruttano il processo della ossidazione biologica del  $\text{CH}_4$  è fornita al successivo paragrafo. In particolare, in base alle esperienze sviluppate durante le attività di ricerca e quelle riportate nella letteratura scientifica si individuano quali i seguenti ambiti di applicazione di queste tecnologie:

Discariche vecchie, in fase di post-gestione, dove l'implementazione dei sistemi di estrazione del gas di discarica sono economicamente non sostenibili, specialmente se i ratei di produzione non sono tali da

consentire il loro trattamento termico se non attraverso l'aggiunta di altro combustibile come il gas naturale, generando tuttavia un uso improprio di risorse;

Discariche attive ubicate in prossimità di aree residenziali, nelle quali, per problemi di accettabilità legati alle emissioni osmogene, l'aspirazione del gas di discarica è massimizzata per minimizzare le emissioni incontrollate. In questi casi, la non perfetta tenuta del sistema di copertura, determina un'alta concentrazione di  $O_2$  nel flusso dei gas estratti tale da non permettere un'efficace combustione. Questo problema può essere riscontrato anche nelle aree di coltivazione dove sono previste le coperture giornaliere;

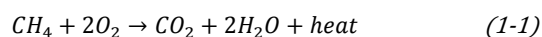
Le discariche di moderna concezione, successive all'implementazione della Landfill Directive, a causa della riduzione del quantitativo di RUB conferito contestualmente al divieto di ammissione di RSU non trattato. Alcune prove di laboratorio hanno infatti dimostrato che la produzione di gas dei rifiuti pretrattati termicamente è trascurabile, mentre sono state rilevate significative riduzioni della produzione di gas nel caso di rifiuti che hanno subito un pretrattamento meccanico-biologico (Bockreis e Steinberg, 2005; Leikam e Stengmann, 1999; Lornage et al., 2007; Fricke et al., 2005; Sormunen et al; 2008). In particolare i risultati presentati dagli autori De Gioannis et al. (2009) evidenziano come la riduzione del potenziale di metanazione realizzabile mediante il trattamento meccanico- biologico lasci ipotizzare che il gas di discarica possa essere trattato attraverso ossidazione superficiale per via microbica del  $CH_4$  abbandonando i sistemi di estrazione attiva e trattamento termico.

#### 1.4.1 Metodi innovativi per la mitigazione delle emissioni gassose: la biofiltrazione

La naturale diminuzione della produzione di gas per l'esaurimento della frazione biodegradabile presente nei rifiuti conferiti, in combinazione con la non corretta progettazione, costruzione e manutenzione delle coperture definitive, può portare nei vecchi siti di discarica ad emissioni incontrollate in atmosfera di  $CH_4$  e composti in traccia anche per decenni dopo la chiusura dell'impianto (Röwer et al., 2011). Come precedentemente illustrato il sistema di estrazione e le coperture giornaliere e definitive sono i metodi previsti per il controllo del gas di discarica prodotto (IPCC, 2007) tuttavia numerosi studi hanno dimostrato che l'efficienza del sistema di estrazione è fortemente correlata alle condizioni operative delle coperture stesse. I coefficienti di estrazione, che indicano quindi l'efficienza del sistema di trattamento dei gas, possono variare infatti fra il 50 ed il 90% a seconda del tipo di copertura presente (giornaliere, provvisorie e definitive) non garantendo di fatto un'efficienza complessiva del 100% (Sadasivam e Reddy, 2014). Inoltre, il metodo convenzionalmente utilizzato per la riduzione degli impatti e il trattamento termico dei gas estratti o attraverso la combustione in torcia o con recupero di energia in MCI (Lombardi et al., 2006); tuttavia la naturale diminuzione dei quantitativi di gas prodotti e la riduzione delle concentrazioni di  $CH_4$  presenti rendono di fatto i trattamenti termici tecnicamente ed economicamente inapplicabili (Felske et al., 2005). In questo contesto l'ossidazione biologica del  $CH_4$  in sistemi di biofiltrazione è considerata una

misura complementare nella gestione dei gas di discarica utile sia all'ossidazione del CH<sub>4</sub> nelle emissioni fuggitive (Gebert et al., 2011) che all'abbattimento dei composti in traccia (Capanema et al., 2014).

I contro gradienti di CH<sub>4</sub> e O<sub>2</sub> che sono di norma presenti nelle coperture di discarica per le emissioni di CH<sub>4</sub> dai rifiuti ed per la diffusione di aria dall'esterno all'interno della copertura stessa, sono le condizioni necessarie per lo sviluppo di flore batteriche metanotrofiche che sono in grado di ossidare naturalmente il metano secondo la reazione 1-1.



I batteri metanotrofici (o metanotrofi) sono un sottoinsieme di un gruppo fisiologico di batteri noti come *methylophils*, unici nella loro capacità di utilizzare il CH<sub>4</sub> come fonte di carbonio ed energia, le cui proprietà sono state ampiamente studiate da Hanson e Hanson (1996).

L'attività delle flore batteriche metanotrofiche nelle coperture dipende dalla presenza di concentrazioni sufficienti sia di CH<sub>4</sub> che di O<sub>2</sub>, e quindi tendono a svilupparsi in strette fasce orizzontali, limitati nella loro distribuzione dalla diffusione verso il basso dell'ossigeno atmosferico e dalla diffusione verso l'alto di CH<sub>4</sub>. Nelle coperture di discarica la zona metanotrofica attiva è di norma individuabile nei primi 30-40 cm, con una zona di massima attività compresa tra 15-20 cm di profondità (Jones e Nedwell, 1993; Czepiel et al., 1996; Scheutz et al. 2004).

I processi batterici di ossidazione dipendono da numerosi fattori, fra cui i principali sono come il rapporto fra le concentrazioni CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>, la temperatura, l'umidità del materiale, la presenza di azoto inorganico, la formazione di alcuni composti inibenti ed il pH (Sadasivam e Reddy, 2014).

Il rapporto CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> ha un ruolo fondamentale nel controllo dell'attività di ossidazione delle flore batteriche metanotrofiche (Hrad et al., 2012) in quanto i metanotrofi sono batteri aerobi obbligati, tuttavia numerose sperimentazioni hanno dimostrato che ottimi ratei di ossidazione del CH<sub>4</sub> possono essere raggiunti anche a basse concentrazioni di O<sub>2</sub>. Secondo quanto riportato dalla letteratura scientifica i rapporti O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ottimali sono quelli maggiori superiori a 3:1 (Sadasivam e Reddy, 2014; Scheutz et al., 2009). La composizione del suolo, la sua granulometria e la sua porosità sono quindi caratteristiche fondamentali da cui dipende la diffusione dell'O<sub>2</sub>, la cui disponibilità è un fattore limitante per i processi ossidativi all'interno della copertura. I risultati dei test in colonna presentati dagli autori Groengroeft et al. (2009) mostrano infatti che il coefficiente di diffusione effettivo, che regola il trasporto di O<sub>2</sub> attraverso il suolo, è correlato esponenzialmente alla porosità e decresce con il grado di compattazione del materiale. L'efficienza di ossidazione inoltre è inversamente proporzionale al carico di metano ingresso (Gebert e Groengroeft, 2006). Questo, se molto elevato, impedisce infatti all'ossigeno di penetrare nel mezzo poroso limitando l'attività batterica aerobica. Un'altra caratteristica della copertura molto importante è l'umidità. L'acqua presente del suolo è infatti un fattore essenziale per l'attività dei microrganismi, sia per il trasporto delle sostanze nutritive che per la rimozione dei composti metabolici residui. Tuttavia, un'eccessiva umidità può rallentare i processi di trasporto dei gas nel terreno poiché la diffusione molecolare in acqua è circa 10<sup>4</sup> volte più lenta che in aria (Cabral et al., 2004). Dall'analisi dei dati riportati in letteratura emerge che valori

di umidità ottimali sono quelli compresi fra 10 e 20% p/p (Chanton et al., 2011; Spokas e Bogner, 2011). Il valore specifico di umidità dipende tuttavia dalla tessitura del materiale filtrante e quindi dalla distribuzione e dalle dimensioni dei pori; in generale un elevato indice dei vuoti, con dimensioni maggiori di 50  $\mu\text{m}$  è desiderabile (Scheutz et al., 2009).

La maggior parte dei metanotrofi disponibili in colture pure sono di tipo mesofilo (Hanson & Hanson 1996); i range di temperatura ottimali sono quindi compresi fra 25-35 °C, sebbene l'ossidazione del  $\text{CH}_4$  sia stata rilevata anche fino 1-2 °C (Prime e Christensen, 1997; Christophersen et al., 2000; Scheutz et al. 2004; Einola et al., 2007).

I valori ottimali per lo sviluppo delle flore batteriche metanotrofiche e l'efficiente ossidazione del  $\text{CH}_4$  sono quelli compresi fra 5.5 e 8.5 ed anche in questo caso il suo valore dipende dalle caratteristiche del materiale utilizzato in copertura (Scheutz et al., 2009). Sadasivam e Reddy (2014) riportano che le flore batteriche metanotrofiche hanno in ogni caso una buona capacità di adattamento alle condizioni di pH presenti; il pH non rappresenta pertanto un fattore particolarmente limitante per la ossidazione biologica del  $\text{CH}_4$ .

I batteri metanotrofi sono inoltre caratterizzati da una elevata domanda di azoto, per ogni mole di carbonio assimilata sono infatti richieste 0.25 moli di azoto (Sadasivam e Reddy, 2014) tuttavia un'eccessiva presenza di azoto ammoniacale può inibire il processo di ossidazione del  $\text{CH}_4$  (Borjesson et al, 2004; He et al. 2011). Tuttavia i fenomeni stimolazione o inibizione dei metanotrofi per la presenza dell'azoto sono complessi e non ancora chiaramente compresi e dipendono dalla forma e dalla di azoto, dalla concentrazione di  $\text{CH}_4$ , dal pH e dal tipo di metanotrofi presenti (Scheutz et al., 2008).

Dall'analisi della letteratura scientifica emerge inoltre la presenza di numerose condizioni che possono inibire le flore batteriche. In particolare la produzione da parte dei microrganismi stessi di sostanze polimeriche extracellulari (EPS). Questi biofilm, che vengono prodotti dai microrganismi stessi come forma di protezione e per migliorare la loro aderenza alla superficie solida, possono provocare la diminuzione delle efficienze di ossidazione in quanto possono ridurre la porosità del materiale filtrante limitando la diffusione dei gas all'interno della copertura (Hilger et al., 2000; Wilshusen et al., 2004, Streese and Stegmann, 2003). Altri effetti inibenti sono provocati da sostanze che possono essere presenti all'interno del gas di scarica come il dicloro- e difluoro-metano, l'etilene, l'acetilene, ammoniaca, alcuni pesticidi (Sadsivam e Reddy, 2014).

Oltre l'ossidazione del  $\text{CH}_4$  numerose ricerche hanno individuato nelle coperture processi di attenuazione delle emissioni dei VOC contenuti nei gas di scarica, dimostrando di fatto un potenziale di co-ossidazione significativo dei VOC da parte delle flore batteriche presenti (Scheutz, 2002; Scheutz et al., 2003; Su et al, 2014; Kong et al., 2014). In particolare alcuni test a scala di laboratorio hanno dimostrato la potenzialità di utilizzo di biocoperture anche per la mitigazione dei composti in traccia come il toluene, idrocarburi aromatici e composti organoclorurati, idrogeno solforato (Su et al., 2015; Scheutz, 2002; Xu et al., 2010 )

Come le indagini sui processi di ossidazione biologica del CH<sub>4</sub> nelle coperture di discarica progredivano, la potenzialità di utilizzare questi processi in sistemi ingegnerizzati è stata subito riconosciuta. Avendo osservato in campo che alte efficienze di ossidazione del CH<sub>4</sub> potevano essere raggiunte in materiali porosi, con tessitura grossolana e ricchi in sostanza organica, le ricerche di laboratorio si sono focalizzate sullo studio delle efficienze di ossidazione raggiungibili con materiali a basso costo che possedevano queste caratteristiche (Scheutz et al., 2009), in particolare ammendante compostato misto, compost da frazione organica da raccolta differenziata, fanghi compostati e FOS. Numerose indagini relative allo studio delle condizioni che influenzano i processi di ossidazione biologica sono state condotte in test di laboratorio (test di incubazione e test in colonna) e in test pilota (lisimetri), di cui le complete review realizzate dagli autori Scheutz et al. (2009) e Sadasivam e Reddy (2014) ne riportano i principali risultati. Tuttavia, nonostante l'ossidazione biologica del CH<sub>4</sub> sia stata largamente studiata in condizioni di laboratorio, l'esperienza di applicazioni in contesti reali di questi sistemi è ancora limitata considerando che non sono ancora molti i test pilota e full-scale ad oggi realizzati (Tabella 1.6).

*Tabella 1.6: Sintesi degli studi in campo di sistemi di biofiltrazione pilota*

Location	Cover type	Cover area [m <sup>2</sup> ]	Material used	Cover Layer [cm]	Monitoring period [d]	CH <sub>4</sub> oxidation efficiency [%]	Reference
Outer loop landfill, Kentucky, USA	Biocover	2200, two application	composted yard waste	100	-	55	Barlaz et al., 2004
Leon Country Landfill, Tallahassee, FL	Biocover cell	57,76	Chipped Yard Waste (3 years)	10-50	~300	64	Stern et al., 2007
Outdoor facility, Tallahassee, FL	Biofilter	1,1	Chipped Yard waste compost (4 years)	16-58	86	63	Powelson et al., 2006
	Water-spreading soil cover	1,7	Concrete sand & fill sand	46-46	86	64	
Aikkala landfill, Finland	Biocover	39000 the entire landfill	mixture of peat and sludge compost	-	-	>46%	Einola et al., 2009
Austrian landfills	Biocover cell	625 each, four and one control.	sewage sludge compost MSW compost	90-40 30	4 years	68,1-99,7	Huber-Humer, 2004
	Biocover cell	Six cell, about 900 each	composted municipal solid waste	several	4 years		Huber-Humer et al., 2009
Leon country landfill, FL	Shallow biocover	576	Fresh garden waste	15-30	~540	0-40	Bogner e tal., 2010
	Deep biocover			15-60		20-70	
Saint-Nicéphore Landfill Quebec, Canada	PMOB2	26,8	Compost, sand (5:1)	10-80	730	~100	Cabral et al., 2010
	PMOB3B	26,8	Compost ,sand (5:1) w/gravel	90-30	730	~100	Roncato e Cabral, 2012
Fakse Landfill, Denmark	Biowindow	160	Garden waste compost (4 year)	15-100	~450	41	Scheutz et al., 2011
Austrian landfill	Lysimeter A	4	Sewage sludge compost	0,2-1	~210	~100	Hrad et al., 2012
	Lysimeter B	4	Sand and sewage sludge compost	0,2-1	~210	~100	
	Lysimeter C	4	Subsoil loess and top soil silt	0,2-1	~210	38	
	Lysimeter D	4	Subsoil loess	0,7-0,5	~210	3	
	Lysimeter E	4	Sand	0,2-1	~210	20	



A partire dall'analisi dei vari contesti applicativi e con riferimento alle esperienze presentate in Tabella 1.6, ad oggi sono state definite essenzialmente quattro modalità di utilizzo della filtrazione biologica dei gas di discarica (Huber-Humer et al., 2008):

- Biocoperture, sistema di biofiltrazione nel quale strati di drenaggio del gas di discarica e di materiale biofiltrante vengono inclusi nel pacchetto di copertura definitiva o provvisoria. L'effettiva applicazione di questi sistemi ha tuttavia incontrato alcune difficoltà autorizzative, viste le stringenti indicazioni della Landfill Directive in merito alle caratteristiche della copertura definitiva; alcune criticità tecniche vengono invece riportate rispetto alla necessità di prevedere, date le caratteristiche di porosità dei materiali biofiltranti, un sistema di minimizzazione dell'afflusso meteorico all'interno della copertura. Un'ulteriore criticità tecnica potrebbe derivare dalla probabile necessità di attività di manutenzione sulle coperture finalizzate a garantire nel tempo elevate efficienze di ossidazione. Ad oggi si riporta un caso di applicazione full-scale autorizzato di questa tecnologia presentato dagli autori Gebert et al. (2015);
- Biofiltri, che rappresentano sicuramente i sistemi di biofiltrazione ad oggi più diffusi. Questi prevedono la realizzazione di un letto fisso di materiale biofiltrante che può essere alloggiato direttamente dentro il terreno alla profondità desiderata oppure operante come unità esterna. Per questa tecnologia possono essere previste due modalità di funzionamento: il funzionamento attivo, in cui le portate del gas da trattare sono addotte all'unità filtrante sfruttando il sistema di estrazione già presente in discarica, ed il funzionamento passivo, in cui l'unità biofiltrante viene accoppiata ad un sistema di drenaggio passivo che, tramite gradienti di pressione, convoglia il gas di discarica all'interno del letto filtrante. I biofiltri possono inoltre essere accoppiati a sistemi di regolazione del flusso di  $\text{CH}_4$  o  $\text{O}_2$ , della temperatura o dell'umidità del letto filtrante.
- Biowindow, sistemi composti da un modulo di biofiltrazione alloggiato direttamente all'interno della copertura definitiva della discarica ed un sistema passivo di drenaggio per l'adduzione del gas da trattare, utilizzabili in corrispondenza di punti emissivi localizzati. Tali sistemi vengono proposti dagli autori Kjeldsen et al. (2007) come sistemi a basso costo applicabili a vecchie discariche in cui non è presente un sistema di estrazione del biogas. I gas di discarica infatti migrano dal corpo di discarica all'interno della biowindow per diffusione, dovuta principalmente a gradienti di pressione. Il materiale con cui vengono costruite è caratterizzato infatti da una permeabilità al gas maggiore di quella dello strato di copertura.
- Biotarp: proposta dagli autori Hilger et al. (2007) come sistema per l'ossidazione biologica del  $\text{CH}_4$  in moduli di coltivazione attivi. Questo sistema prevede l'immobilizzazione ed il fissaggio di flore batteriche metanotrofiche in uno strato di materiale che possa essere depositato sulla superficie della vasca di coltivazione al termine delle attività di conferimento giornaliere per essere rimosso e riutilizzato nei giorni successivi. Per dettagli in merito si rimanda a Huber-Humer et al. (2008).

## 1.5 Obbiettivi della tesi

Dall'analisi dei dati relativi alla gestione dei RSU a livello europeo e nazionale, appare prematuro considerare, ad oggi, il conferimento in discarica dei rifiuti come un'operazione di smaltimento solo residuale. Gli impatti generati dalle operazioni di smaltimento sono inoltre tutt'altro che trascurabili. Oltre agli impatti a scala globale, la cui riduzione rientra fra gli obiettivi delle strategie internazionali di abbattimento delle emissioni climalteranti, l'emissione di sostanze maleodoranti con impatto a scala locale costituisce attualmente uno degli aspetti che rende problematica l'accettabilità di questi impianti da parte della popolazione.

L'obiettivo generale di questo progetto di ricerca è quello di studiare gli impatti che si producono dallo smaltimento di rifiuti in impianti di discarica, al fine di fornire un quadro conoscitivo esaustivo utile agli enti di controllo, agli enti autorizzativi e ai gestori degli impianti stessi per la valutazione di strategie e misure di mitigazione. Le attività di ricerca approfondiscono differenti aspetti del problema:

- la quantificazione e la caratterizzazione dei composti emessi da un polo impiantistico di trattamento di RSU, per mezzo di indagini in campo;
- lo studio dei processi emissivi che hanno luogo in vasca di coltivazione, attraverso la realizzazione di banchi prova dedicati;
- lo studio della biofiltrazione quale tecnologia utile al trattamento del gas di discarica con la valutazione delle efficienze nel breve e lungo periodo di un impianto pilota di bio-coperture.

## **CAPITOLO 2 - Caratterizzazione delle sorgenti emissive negli impianti di trattamento RSU**

---

La rapida urbanizzazione che ha caratterizzato gli spazi insediativi negli ultimi decenni e la crescente sensibilità alle problematiche ambientali e alla tutela della salute della popolazione hanno determinato che, nell'ambito della pianificazione territoriale, la presenza di impianti di trattamento rifiuti già esistenti sia uno dei criteri preferenziali per la localizzazione di nuovi impianti. Ad oggi la politica di gestione del territorio privilegia, per ovvie ragioni funzionali, la localizzazione degli impianti di trattamento necessari per la gestione integrata dei RSU in alcuni maggiori poli impiantistici.

La presenza all'interno di questi poli di più processi di trattamento e la diversificazione delle tecnologie utilizzate determina di fatto l'esistenza di più sorgenti di impatto potenziale all'interno di una stessa area. In particolare, nel caso delle emissioni gassose prodotte dalle operazioni di trattamento e smaltimento dei rifiuti, la presenza di più sorgenti emissive porta ad una maggiore complessità nell'analisi delle ricadute ai recettori. Si sovrappongono ad esempio le emissioni di composti osmogeni, rendendo difficoltosa la precisa identificazione della sorgente responsabile dell'impatto (Fang et al., 2015). La sovrapposizione delle emissioni odorigene infatti si verifica nel caso in cui siano presenti più sorgenti emissive di composti odorigeni simili vicine, indipendentemente dalla loro posizione relativa rispetto ai recettori (Mao et al, 2012).

Ad oggi quindi, nell'ambito dello studio delle emissioni prodotte dagli impianti di trattamento dei RSU, risulta strategica non solo l'analisi delle ricadute delle emissioni ai recettori attraverso il monitoraggio della qualità dell'aria nelle aree limitrofe al polo impiantistico, ma anche la caratterizzazione quantitativa e qualitativa delle sorgenti presenti, utile a determinare quali siano le misure più efficaci per la minimizzazione degli

impatti (modifiche al processo, cambiamento nella gestione dell'impianto, sistemi di trattamento delle arie esauste etc.).

Il presente capitolo riporta i risultati delle attività sperimentali svolte nell'ambito del Progetto CODI finalizzate allo studio delle emissioni gassose prodotte dai processi ospitati all'interno di un polo di trattamento rifiuti toscano. All'interno del polo impiantistico del caso di studio, sono presenti diversi impianti, ovvero sorgenti emissive distinte con caratteristiche proprie. In particolare nel presente studio sono stati considerati i carichi emissivi dell'impianto di discarica, costituito da sei moduli di coltivazione attivi ed una sezione esaurita in fase di post gestione, dell'impianto di recupero termico e trattamento del gas di discarica e dell'impianto di selezione dei RSU. All'interno del polo impiantistico sono quindi presenti:

Emissioni fuggitive: emissioni accidentali e casuali che difficilmente possono essere definite e quantificate poiché non facilmente individuabili; relativamente al caso di studio rientrano in questa categoria ad esempio le emissioni che si possono verificare in corrispondenza del sistema di distribuzione del biogas verso la sezione di recupero energetico o di trattamento;

Emissioni diffuse: emissioni distribuite su una superficie estesa prodotte da sorgenti areali con flusso emissivo proprio o senza un proprio flusso emissivo; rientrano in questa categoria le emissioni della componente non captata del gas di discarica dalle coperture presenti sui vari moduli di discarica;

Emissioni puntuali: emissioni proprie di una sorgente puntiforme, ovvero emissioni che sono convogliate verso un'apertura di dimensioni ridotte; nel caso di studio queste sono rappresentate sostanzialmente dai camini dell'impianto di trattamento e recupero dei gas di discarica e dai camini dell'impianto di selezione dei RSU.

Lo studio, svolto in collaborazione con il gestore del polo impiantistico, ha quindi come obiettivo la caratterizzazione di tutte le sorgenti emissive presenti attraverso: la rilevazione delle emissioni diffuse in atmosfera dalla discarica (lotti in esercizio, semi-esauriti ed esauriti) e la loro caratterizzazione analitica al fine di quantificare il flusso totale di sostanze emesse (in particolare  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ , VOC e  $\text{H}_2\text{S}$ ) dalla superficie di discarica; la caratterizzazione delle sorgenti emissive puntuali presenti all'interno del polo impiantistico, ovvero: i camini del gruppo di recupero energetico del gas di discarica ed i camini dell'impianto di selezione RSU; lo studio degli impatti odorigeni attraverso l'analisi statistica multivariata delle concentrazioni di composti odorigeni emessi per lo studio dell'interazione fra i composti odorigeni emessi dalle varie unità e l'identificazione delle sorgenti emissive.

## 2.1 Inquadramento del sito d'indagine

Il contesto territoriale in cui si inserisce l'impianto oggetto delle indagini è quello della media collina con dolci rilievi che aprono a pianure alluvionali nell'ambito di una matrice agroecosistemica collinare. Con riferimento ai caratteri morfotopologici dei sistemi agro ambientali dei paesaggi rurali, appartiene al *morfotipo delle colture erbacee* ed in particolare al *morfotipo dei seminativi semplici a maglia medio-ampia di impronta tradizionale* (Regione Toscana, 2014).



Figura 2.1: Inquadramento del polo impiantistico, immagine satellitare Google Earth 8/11/2013

Gli impianti presenti presso il polo impiantistico oggetto delle indagini sono descritti di seguito.

Impianto di discarica classificato, ai sensi dell'articolo 4 del D.Lgs. n.36/2006 come discarica per rifiuti non pericolosi. L'impianto è uno dei più importanti del territorio regionale, sia come estensione che come volumetrie autorizzate ed è quindi inserito negli strumenti di pianificazione di settore.

L'impianto è costituito da una sezione esaurita, che è stata in esercizio dal 1982 al 2001 ed attualmente è in fase di post-gestione, e da una sezione di ampliamento in coltivazione dal 2001. Quest'ultima sezione occupa una superficie di circa 20 ettari ed è suddivisa in 7 moduli di coltivazione. Allo stato attuale risulta in fase di coltivazione il lotto 6 mentre nei lotti da 1 a 5, per i quali la coltivazione risulta completata, sono stati installati prevalentemente dei capping di tipo provvisorio. Tutti i lotti sono stati realizzati conformemente al D.Lgs. 36/2003 ad eccezione dei lotti 1 e 2 che sono stati oggetto di adeguamento ai sensi del comma 3 dell'art.17 del D.Lgs. n.36/2003.

Il lotto di ampliamento è autorizzato con Autorizzazione Integrata Ambientale (AIA) allo smaltimento di rifiuti urbani e speciali non pericolosi per una capacità indicativa programmata di 1500 t/g media su base annua, per un totale annuo di circa corrispondenti a circa 460,000 t/a.

Conformemente al progetto approvato, il substrato di base sul quale è stata realizzata la discarica è costituito da una successione omogenea e continua di argille grigio-azzurre di spessore oltre 100 m, con coefficiente di permeabilità inferiore a  $1 \cdot 10^{-8}$  cm/sec. A seguito dell'adeguamento del progetto definitivo al D.Lgs. 36/2003, il fondo e le sponde dei lotti 3, 4 e 5 sono stati rivestiti con geomembrana in PEAD. La discarica è inoltre dotata di:

- sistema di regimazione e convogliamento delle acque superficiali;
- impianto di raccolta del percolato, costituito da un sistema di drenaggio ed alcuni pozzi verticali, e di un sistema per il suo stoccaggio, costituito da 9 serbatoi verticali da 200 m<sup>3</sup> ciascuno. È inoltre presente un impianto per la concentrazione del percolato, autorizzato al trattamento di circa 30,000 t/anno, per la re-immissione in discarica del concentrato prodotto;
- impianto di estrazione e combustione del gas, che verrà successivamente descritto;
- impianto idrico anti-incendio;
- sistemi di pesatura dei rifiuti in ingresso ed un sistema di lavaggio ruote dei mezzi;
- recinzione di altezza di circa 2 m;
- centralina meteo.

Rispetto alla tipologia dei rifiuti in ingresso e ai criteri di ammissibilità si riporta che l'impianto deve assicurare lo smaltimento di rifiuti urbani e degli scarti di trattamento degli stessi prodotti nel territorio dell'ATO di appartenenza, garantendo la disponibilità delle volumetrie pianificate nei vigenti e futuri atti di pianificazione. La discarica deve inoltre ricevere rifiuti urbani o di derivazione urbana anche extraregionali, in adempimento ad eventuali accordi stipulati a livello regionale. I rifiuti di cui è consentito lo smaltimento presso la discarica, previa la verifica di specifici criteri di ammissibilità definiti dalla stessa autorizzazione, sono:

- rifiuti urbani non pericolosi, definiti dall'art. 184, comma 2, del D.Lgs. 152/2006 e s.m.i.;
- rifiuti provenienti da trattamenti meccanico-biologici di rifiuti urbani indifferenziati;
- rifiuti speciali non pericolosi, secondo alcuni CER autorizzati in AIA.

Rispetto all'oggetto delle attività di studio si ritiene utile riportare la descrizione dei sistemi di copertura autorizzati presso la discarica. In particolare l'AIA prevede la realizzazione di:

- Coperture giornaliere: utilizzate per la copertura della zona dove giornalmente vengono conferiti i rifiuti e realizzate in materiali protettivi per la minimizzazione di fenomeni di dispersione di polveri o di emissioni moleste e tale che siano minimi gli impegni volumetrici. L'autorizzazione consente l'utilizzo di rifiuti per la realizzazione di queste coperture purché abbiano un comportamento inerte e non producano emissioni liquide o gassose e siano ricompresi tra i rifiuti ammessi al conferimento in impianto. Fra questi l'AIA fa riferimento esplicito alla copertura in frazione

organica stabilizzata (FOS) che presentino un IRD inferiore ad almeno 1000 mgO<sub>2</sub>/kg<sub>TVSh</sub> per quantitativi che vengono definiti nello specifico piano di gestione dei singoli lotti. Si riporta che lo studio delle caratteristiche emissive di questo tipo di materiale saranno approfondite nel successivo Capitolo 3;

- Coperture provvisorie: da realizzare in fase di post-esercizio finalizzate ad isolare la massa di rifiuti in corso di assestamento. Questo tipo di copertura deve essere realizzata quando le fasi di coltivazione raggiungono le quote di progetto ed in ogni caso entro 2 mesi dalla comunicazione della cessazione del conferimento dei rifiuti. La copertura provvisoria si compone di uno strato di argilla ed uno strato di drenaggio del gas di scarica.
- Coperture definitive: che garantisce l'isolamento della scarica conformemente a quanto stabilito al punto 2.4.3 dell'allegato 1 del D.Lgs. 36/2003.

Come riportato in precedenza, l'impianto di scarica è dotato di un impianto di estrazione e recupero energetico del gas di scarica di cui nello studio sono stati valutati i carichi emissivi. L'impianto è costituito da quattro motori di recupero energetico (totale potenza elettrica installata pari a 3.6 MWe e 8.9 MWt) e due torce di emergenza. Le caratteristiche dei motori e dei camini utili alla comprensione del caso di studio sono riportati in Tabella 2.1.

Tabella 2.1: Caratteristiche tecniche dell'impianto di recupero energetico del gas di scarica

Identificativo del motore	Camino emissione	Modello motore	Potenza elettrica [KWe]	Potenza termica [KWt]	Portata fumi secchi [Nm <sup>3</sup> /h]	Altezza camino [m]	Temp. [°C]	Impianto di abbattimento delle emissioni
Gruppo 625 Cogeneratore 8	A1	Jenbacher JGS 320	1,063	2,629	2,350	6	450-500	Termoreattore CLAIR
Gruppo 1048 Cogeneratore 7	A2	Jenbacher JGS 320	1,048	2,569	3,822	6	220-500	Termoreattore CLAIR
Gruppo 1063 Cogeneratore 6	A3	Jenbacher JGS 312	625	1,578	3,940	6	220-500	Termoreattore CLAIR
Gruppo 834 Cogeneratore 9	A4	Jenbacher JGS 316	834	2,106	3,135	6	450-500	Termoreattore CLAIR

In Tabella 2.2 si riportano invece i valori delle concentrazioni limite di emissione previsti dalla autorizzazione all'esercizio dell'impianto, il cui controllo e comunicazione all'autorità di controllo è da effettuarsi con cadenza semestrale.

Tabella 2.2: Concentrazioni limite alle emissioni dell'impianto di recupero energetico del gas di scarica

Camino emissione	NOx [mg/Nm <sup>3</sup> ]	CO [mg/Nm <sup>3</sup> ]	HCl [mg/Nm <sup>3</sup> ]	HF [mg/Nm <sup>3</sup> ]	COT [mg/Nm <sup>3</sup> ]	Polveri [mg/Nm <sup>3</sup> ]	SOx [mg/Nm <sup>3</sup> ]
A1	450	500	10	2	150	10	50
A2	450	500	10	2	150	10	50
A3	450	500	10	2	150	10	50
A4	450	500	10	2	150	10	50

L'impianto di discarica ospita entro i confini di proprietà del ente gestore un impianto di selezione meccanica e differenziazione dei flussi di rifiuto urbano indifferenziato, che produce principalmente una frazione organica di sottovaglio avviata a discarica, e una frazione secca di sopravaglio avviata prioritariamente alla valorizzazione energetica. L'impianto è autorizzato con AIA ad una potenzialità massima di trattamento pari a 86,800 t/a, corrispondenti a circa 280 t/g. La stessa AIA ha autorizzato il gestore all'esercizio presso il polo impiantistico di una linea di digestione anaerobica e compostaggio della frazione organica da raccolta differenziata e di un'attività di messa in riserva di multimateriale da raccolta differenziata per il successivo avvio a recupero. Tuttavia, dato che le linee impiantistiche dei flussi da raccolta differenziata risultano attualmente in fase di costruzione, tali attività non sono oggetto del presente studio.

In particolare sono quindi oggetto di studio le emissioni prodotte dai ricambi d'aria effettuati all'interno dell'edificio di ricezione dei rifiuti in ingresso (E2) e dalle aspirazioni utilizzate lungo il processo di lavorazione dei rifiuti (E1) (Tabella 2.3).

Tabella 2.3: Caratteristiche tecniche delle emissioni dell'impianto di selezione RSU

Camino emissione	Origine	Portata di progetto [Nm <sup>3</sup> /h]	Impianto di abbattimento delle emissioni
E1	Lavorazione rifiuti	30000	A secco con filtro a maniche
E2	Edificio ricezione	30000	A secco con filtro a maniche Scrubber

In Tabella 2.4 si riportano i valori delle concentrazioni limite alle emissioni prescritte in sede di autorizzazione all'impianto. In particolare, relativamente ai VOC (in autorizzazione espressi come sostanze organiche volatili SOV), l'autorizzazione fa riferimento alle tabelle di classificazione degli inquinanti riportate nell'Allegato 1 al documento "modalità tecniche ed amministrative relative alle autorizzazioni ex D.P.R. 203/88".

Tabella 2.4: Concentrazioni limite alle emissioni dell'impianto di recupero energetico del gas di discarica

Camino emissione		Inquinanti valori limite di emissione	
		[mg/Nm <sup>3</sup> ]	[kg/h]
E1	Polveri	50	1.55
	Polveri	10	0.3
	NH <sub>3</sub>	5	0.15
	H <sub>2</sub> S	5	0.15
E2	Benzene	5	0.15
	SOV Tab. A1 Cl III	5	0.15
	SOV Tab. D Cl I	5	0.15
	SOV Tab. D Cl II	20	0.6
	SOV totali Tab. D	100	3



## 2.2 Materiali e metodi

Come descritto in precedenza, le attività di studio hanno previsto la quantificazione e la caratterizzazione delle emissioni prodotte dal polo impiantistico e quindi il monitoraggio di varie tipologie di emissioni provenienti da diverse fonti emissive. Al fine di riassumere le attività effettuate in Tabella 2.5 si riportano gli identificativi dei punti di campionamento. Le informazioni di dettaglio saranno comunque fornite negli specifici paragrafi di riferimento.

*Tabella 2.5: Identificazione delle sorgenti emissive oggetto di studio e identificativo dei punti di campionamento*

Tipologia emissione	Sorgente emissiva	Punto di campionamento - Identificativo
Impianto di discarica		
Emissioni diffuse	Lotto 2-3 (L3)	I216 - I341
	Lotto 4 (L4)	I342 - I438
	Lotto 5 (L5)	I439 - I506
	Lotto 6 (L6)	I507 - I591
	Sezione Esaurita Discarica (VD)	I1 - I215
	Aree esterne	E592 - E726
Emissioni fuggitive	Sistema di adduzione del gas	Collettore Principale B1
Impianto di selezione RSU		
Emissioni convogliate	Locale lavorazione	Camino E1
	Edificio ricezione	Camino E2
	Impianto di captazione e recupero energetico del gas	
	Gruppo 625 Cogeneratore 8	Camino A1
	Gruppo 1048 Cogeneratore 7	Camino A2
	Gruppo 1063 Cogeneratore 6	Camino A3
	Gruppo 834 Cogeneratore 9	Camino A4

In Tabella 2.6 si riporta il cronoprogramma delle attività di monitoraggio effettuate. L'analisi delle emissioni diffuse è stata effettuata a partire dalla giornata del 15 giugno fino al 22 giugno 2015. Mentre per l'analisi delle emissioni diffuse è stato possibile effettuare le misure con continuità, per l'analisi delle emissioni convogliate è stato necessario adattare le tempistiche di campionamento alle condizioni operative delle sorgenti. Infatti, per la grande quantità di analiti di interesse e le differenti metodologie di campionamento utilizzate per lo studio delle emissioni convogliate, non è di fatto possibile effettuare i campionamenti delle emissioni con un unico prelievo. In ogni caso le condizioni ambientali dei campionamenti effettuati permettono il confronto e la correlazione fra i risultati ottenuti.

Nei seguenti paragrafi si riportano i dettagli relativi ai metodi di campionamento e alle determinazioni analitiche utilizzate per la quantificazione e la caratterizzazione delle emissioni diffuse e convogliate.

Tabella 2.6: Cronoprogramma delle attività

Analisi delle emissioni diffuse			
	Analisi emissioni diffuse nell'area interna al corpo di discarica	Analisi emissioni diffuse nell'area esterna al corpo di discarica	Caratterizzazione delle emissioni diffuse
15/06/2015	L4		
16/06/2015	L5 - L3		
17/06/2015	L3 - L6 - VD		
18/06/2015	L6 - VD	E	
22/06/2015			VD, L3, L4, L5, L6
Analisi delle emissioni convogliate			
	Impianto di captazione e recupero energetico del gas	Impianto di selezione dei RSU	
08/06/2015			E2 E1
09/06/2015	A2 A3		
10/06/2015	A2 A3		
11/06/2015	A1		E1 E2
12/06/2015	B		
30/07/2015	A4		E1 E2
31/07/2015	A2		
20/08/2015	A4		

## 2.2.1 Analisi delle emissioni diffuse

Lo studio delle emissioni diffuse è stato svolto attraverso due principali attività:

- la stima del flusso del gas di discarica emesso dai moduli di discarica (lotti attivi, aree di conferimento, sezione esaurita ed aree esterne);
- il campionamento e la caratterizzazione dei flussi emessi tramite la determinazione delle concentrazioni dei composti tipicamente prodotti dai fenomeni di degradazione biologica della biomassa all'interno del corpo di discarica. In particolare quindi sono state determinate le concentrazioni di  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , e dei composti organici volatili (Idrocarburi alifatici, aliciclici e aromatici, terpeni, silossani, composti organo-alogenati, composti ossigenati, composti solforati e composti azotati) in corrispondenza dei punti in cui si rilevavano flussi emissivi significativi. In corrispondenza di tali punti venivano inoltre effettuati i campionamenti di aria utili alla determinazione della concentrazione di odore attraverso tecniche di olfattometria dinamica.

### 2.2.1.1 Stima del gas di discarica emesso dalle coperture

Le misure di flusso dalla copertura della discarica sono state eseguite con il metodo della camera di accumulo statica.

Questo metodo, che trova impiego in più settori disciplinari tra cui largamente in vulcanologia e geotermia (Tonani and Miele, 1991; Chiodini et al., 1996; Chiodini et al., 1998), permette di misurare un flusso superficiale di un dato inquinante, basandosi sulla misura dell'incremento di concentrazione all'interno della camera.

Già da alcuni anni la suddetta metodologia è stata anche applicata con successo al monitoraggio delle emissioni diffuse dalla superficie delle discariche di rifiuti (Raco et al., 2005; Corti et al., 2009; Pecorini e Corti, 2011).

Il metodo statico della camera di accumulo è preferito rispetto ad altri (Trégourès et al., 1999) poiché:

- è in grado di fornire misure di flusso dai suoli a prescindere dalla conoscenza delle caratteristiche dei suoli stessi e dalla conoscenza del regime di flusso. Pertanto, essa non richiede alcun coefficiente empirico (che tenga conto delle caratteristiche del suolo) per trasformare il gradiente di concentrazione misurato in flusso (Tonani e Miele, 1991);
- è sufficientemente rapido, anche rispetto ad altre metodologie;
- può basarsi su strumentazione, ad oggi sufficientemente maneggevole, di facile utilizzo e con buone caratteristiche di portabilità, grazie alla sempre maggiore miniaturizzazione delle sezioni di misura, acquisizione e elaborazione,
- nel confronto fra l'utilizzo del metodo della camera di accumulo (tecnica statica) e della camera dinamica, è stato rilevato che i valori di flusso misurati dal metodo dinamico sono frequentemente superiori - anche di un ordine di grandezza - rispetto a quelli misurati con la camera di accumulo statica (Carapezza e Granieri, 2004).

Secondo la teoria alla base del metodo, il flusso emissivo di un inquinante può essere stimato valutando la derivata  $\alpha$  nel tratto iniziale della funzione di dipendenza tra concentrazione dell'inquinante nella camera ed il tempo, entro cui le condizioni di sistema (o volume di controllo) chiuso sono rispettate. Il parametro  $\alpha$  è di fondamentale importanza per la valutazione del flusso emissivo di una sostanza. Per comprendere meglio questa relazione è necessario impostare un bilancio di massa dell'inquinante nel volume di controllo della camera. Se impostiamo infatti il bilancio di massa di un inquinante ( $S$ ) all'interno della camera secondo l'equazione 2-1, la massa di inquinante presente al tempo  $t+dt$  nella camera è uguale alla massa presente al tempo  $t$ , più la massa entrante nella camera attraverso la superficie del suolo nell'intervallo  $dt$ , meno la massa uscente dalla camera nell'intervallo  $dt$  attraverso il flusso estratto:

$$V[S]_{t+dt} = V[S]_t + \phi_{in}A[S]_{soil}dt - \phi_{out}A[S]_t dt \quad (2-1)$$

dove:

- $V$  è il volume della camera;
- $[S]$  la concentrazione dell'inquinante;
- $A$  la superficie di suolo coperta dalla camera (area della sezione della camera).

La concentrazione dell'inquinante nel gas che viene estratto dalla camera nell'intervallo di tempo  $dt$ , si assume uguale alla concentrazione all'interno della camera stessa. Questa assunzione è giustificata dal fatto che il gas dentro la camera è ben miscelato; per garantire questa condizione è stato installato un apposito miscelatore all'interno della camera.

Ipotizzando che il flusso di gas in ingresso alla camera sia uguale al flusso estratto, dal momento che non si generano campi di sovrappressione o di depressione all'interno della camera, ed indicando con  $H$  il rapporto  $V/A$ , si può scrivere:

$$\frac{[S]_{t+dt} - [S]_t}{[S]_t - [S]_{soil}} = -\frac{\phi_{in}}{H} dt \quad (2-2)$$

Ovvero:

$$\frac{d[S]}{[S]_t - [S]_{soil}} = -\frac{\phi_{in}}{H} dt \quad (2-3)$$

che è un'equazione differenziale del primo ordine lineare non omogenea, la cui integrazione porta alla seguente (Schwarzebach et al., 1993; Baubron et al., 1991):

$$[S]_t = [S]_{soil} + ([S]_{air} - [S]_{soil}) \cdot e^{-t\phi H} \quad (2-4)$$

Nelle condizioni iniziali l'equazione differenziale può essere scritta come:

$$\phi([S]_{soil} - [S]_{air}) = H \left( \frac{d[S]}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} \quad (2-5)$$

essendo  $[S]_{soil} \gg [S]_{air}$  si ha:

$$\phi[S]_{soil} = H \cdot \alpha \quad (2-6)$$

Questa equazione rappresenta l'equazione risolutiva per il calcolo del flusso di sostanza emessa basata sul parametro  $\alpha$  della curva S-t. La valutazione della tangente al tempo  $t=0$  può essere difficoltosa nei casi reali. Comunque se la tangente alla curva esponenziale viene valutata considerando pochi secondi (per flussi  $> 100 \text{ g/m}^2\text{giorno}$ ) fino a qualche minuto (per flussi  $< 10 \text{ g/m}^2\text{giorno}$ ) l'errore che si commette nella misura del flusso è inferiore al 5% (Pecorini, 2010). Nel caso specifico una adeguata modalità di rielaborazione dei dati e di controllo della curva, permette di ridurre i margini di errori nel calcolo del parametro di derivata prima.

Nelle applicazioni pratiche, per tenere in considerazione oltre che le caratteristiche puramente geometriche della camera di accumulo anche le condizioni operative all'atto della misura, il coefficiente di proporzionalità  $H$  della equazione (2-7) viene sostituito con un coefficiente  $K$  (Bertalucci et al., 2005):

$$K = H \cdot \frac{86400 \cdot P}{10^6 \cdot R \cdot T_K} \quad (2-7)$$

in cui:

- $P$  è la pressione barometrica [mbar];
- $R$  è la costante universale dei gas,  $0.08314 \text{ [bar} \cdot \text{L}/^\circ\text{K/mol]}$ ;
- $T_K$  è la temperatura atmosferica [ $^\circ\text{K}$ ];
- $H$  è l'altezza della camera di accumulo [m].

La stima del coefficiente K per la stima dei flussi rilevati è stata effettuata tramite specifici abachi sviluppati per l'apparato strumentale utilizzato in campo da Pecorini (2010) a partire dalle condizioni ambientali rilevate durante la campagna di monitoraggio. Le condizioni meteorologiche sono state rilevate attraverso una centralina meteo portatile installata sopra il tetto dell'edificio che ospita gli uffici all'ingresso dell'area della discarica, ad una quota di circa 15 m dal suolo. La centralina utilizzata montava un acquirettore Integrated Sensor Suite ISS (Vantage Vue Weather Station, Davis Instruments, USA) che registra ogni 15 minuti i seguenti parametri: temperatura dell'aria valore medio, minimo e massimo, direzione e velocità del vento, pressione atmosferica, umidità e precipitazione totale.

La strumentazione utilizzata per le campagne di misura è stata progettata e realizzata presso i laboratori del DIEF, secondo criteri costruttivi e dimensionali elaborati attraverso revisione critica della letteratura scientifica (Tonani e Miele, 1991; Chiodini et al., 1996) non disponendo di linee guida standardizzate o specifiche normative tecniche di riferimento. In particolare le metodologie utilizzate nel caso di studio sono quelle sviluppate e validate nell'ambito della tesi di dottorato relativa ai *Sistemi di monitoraggio delle emissioni diffuse di biogas da discarica per la ottimizzazione del sistema di gestione* di Pecorini (2010). L'attrezzatura utilizzata in campo si compone di una camera di accumulo e di un analizzatore gas.

La camera di accumulo utilizzata nel caso di studio ha una forma circolare di raggio di 10 cm e altezza di 20 cm, per un volume totale di 0.006 m<sup>3</sup>. La camera è in HDPE con uno spessore di 1 cm. La base superiore è chiusa con un pannello di plexiglas quadrato di lato pari a 27 cm e dello spessore di 1 cm su cui sono state inserite tre valvole due delle quali sono collegate a dei tubi in PVC del diametro di 0.6 cm che formano un circuito chiuso tra camera di accumulo e analizzatore. Il gas viene prelevato dalla camera e trasferito all'analizzatore gas passando prima attraverso un filtro per la separazione dell'eventuale umidità. Successivamente alla misura della concentrazione presente nel gas questo viene reimpresso all'interno della camera tramite una pompa dell'analizzatore. Sulla parete della camera di accumulo è stata installato orizzontalmente un miscelatore d'aria azionato da un selettore che consente l'alimentazione da pannello solare o da batteria. Questo dispositivo garantisce una costante omogeneizzazione del gas raccolto evitando in tal modo effetti di aspirazione e/o sovra-pressione.

Tabella 2.7: Dimensione del prototipo sperimentale della camera di accumulo

Raggio [mm]	Altezza [mm]	Volume [m <sup>3</sup> ]
100	200	0.006

Relativamente al sistema di rilevazione dell'inquinante di interesse nella campagna di misure è stato utilizzato un analizzatore gas portatile (Ecoprobe 5, RS Dynamics, CZ) che comprende due sistemi analitici: un analizzatore a ionizzazione di fiamma (photo ionization analyzer PID) ed un analizzatore infrarosso (infra-red analyzer IR).

I PID sono rilevatori a fotoionizzazione particolarmente adatti per individuare i VOC. Essi sfruttano la luce ultravioletta come sorgente di energia per rimuovere un elettrone dalle molecole neutre dei VOC. I frammenti caricati elettricamente (ioni) vengono raccolti dalla cella PID su di una griglia anch'essa caricata

elettricamente producendo così una corrente elettrica proporzionale alla concentrazione del contaminante. Il totale dell'energia necessaria per rimuovere un elettrone dalla molecola "target", è chiamato Potenziale Ionizzante (IP) per quella sostanza. Più larga è la molecola, minore è l'IP. Pertanto le molecole più grosse sono sostanzialmente più facili da rilevare. La capacità di rilevazione del canale PID montato su Ecoprobe 5 è compresa tra 0.1 e 3000 ppm.

Il rilevatore IR di cui è dotato Ecoprobe 5 ha una capacità di rilevazione delle concentrazioni di CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> compresa tra 0 - 500000 ppm. I rilevatori IR utilizzano la tecnica della spettroscopia ad infrarosso che consiste principalmente nello studio delle vibrazioni dei nuclei atomici che, nelle molecole dipolari, si muovono intorno a posizioni di equilibrio. Quando una radiazione elettromagnetica interagisce con una molecola, questa può assorbire una certa quantità di energia a determinate frequenze coincidenti con livelli vibrazionali specifici della molecola. In pratica una molecola assorbirà una radiazione infrarossa quando il momento dipolare oscillante (dovuto ad una vibrazione molecolare) interagisce con il vettore elettrico oscillante del raggio di luce infrarosso. La radiazione infrarossa proveniente da una sorgente incandescente passa attraverso il campione, è dispersa da un monocromatore in bande larghe pochi numeri d'onda, che vengono successivamente rivelate da un fonorivelatore collegato ad un amplificatore. L'assorbimento dipenderà dalla natura e dalla concentrazione delle molecole assorbenti, quindi, più alta è la concentrazione del gas maggiore è la differenza di intensità della radiazione infrarossa tra il campione ed il riferimento. Ecoprobe 5 è inoltre dotato di due celle elettrochimiche per la misura delle concentrazioni di dell'idrogeno solforato (altra sostanza che è contenuta in concentrazioni rilevanti nei gas di scarica) e ossigeno. In particolare il dispositivo utilizzato per la misura della concentrazione di H<sub>2</sub>S è un dispositivo H<sub>2</sub>S-AH HydrogenSulfide Sensor che lavora tramite fuelcell technology con una capacità di rilevamento fino a 250 ppm.

Ecoprobe 5 è dotato inoltre di un rilevatore GPS, particolarmente utile per l'elaborazione delle acquisizioni fatte in campo. I dati acquisiti dall'analizzatore sono successivamente trasferiti e elaborati tramite un software dedicato (Ecoprobe View Plus).

La misura dei flussi di gas dalle coperture è stata effettuata tramite la seguente procedura:

1. Individuazione del punto da campionare mediante strumento GPS;
2. Preparazione della superficie di campionamento per far aderire in modo adeguato la camera al terreno al fine di riprodurre le condizioni di volume di controllo chiuso, con ripulitura delle sterpaglie se presenti e riduzione delle asperità relative del suolo;
3. Rilevamento e acquisizione per 2-5 minuti della concentrazione di CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S nel volume interno alla camera.

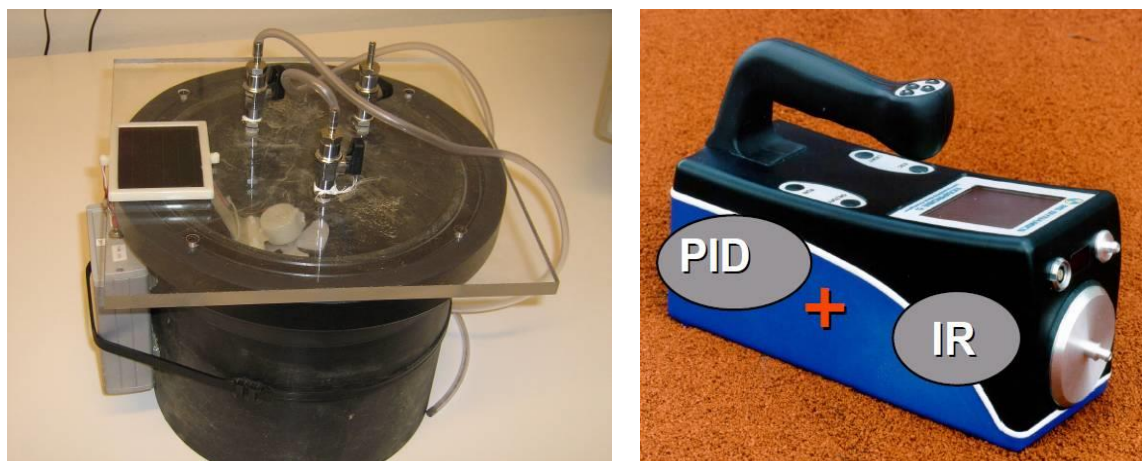


Figura 2.2: Immagini dell'apparato di misura utilizzato per la rilevazione dei flussi di gas di discarica emessi dalle coperture

Nel caso di studio si è scelto di utilizzare una maglia di campionamento quadrata con passo di 25 m. Considerando le aree accessibili dell'impianto ed escludendo le aree asfaltate (aree impianti/uffici e infrastrutture a servizio dell'impianto di discarica) sono stati definiti 727 punti di campionamento. In particolare sono stati definiti 591 punti interni all'area di discarica (punti con identificativo I) e 135 punti ricadenti nelle aree esterne e comprese in buffer di prossimità ad una distanza da 25 a 50 m dal cordolo di ancoraggio del telo di protezione (identificativo E). Data la complessità dei fenomeni diffusivi attraverso i mezzi porosi e la grande variabilità dei parametri di interesse (umidità, porosità e tessitura del terreno), risulta alquanto difficile definire a priori una fascia di rispetto, fuori dal perimetro di discarica, in cui ipotizzare la significatività delle eventuali fughe laterali di gas, rispetto alla presenza di rischi per la salute umana e per l'ambiente. Tale criticità può essere superata effettuando un monitoraggio che, data una maglia iniziale, provveda ad una prima valutazione dei flussi al fine della determinazione della coerenza delle scelte effettuate, ovvero al fine di individuare una maglia di monitoraggio diversa in funzione dei valori rilevati in loco (Pecorini, 2010).

Le attività di monitoraggio sono state svolte fra il 15 e il 19 giugno 2015 ed hanno coperto quindi un'area pari a circa 365,650 m<sup>2</sup> come area interna alla discarica ed un'area di circa 104,160 m<sup>2</sup> come superficie esterna.

Si segnala che, per motivi di sicurezza, non è stato possibile campionare i punti interni ricadenti all'interno dell'area di coltivazione. In corrispondenza delle aree in scarpata della sezione esaurita dell'impianto inoltre si sceglieva di procedere con un passo di campionamento più rado poiché non tutti i punti risultavano raggiungibili a causa della folta vegetazione. In Figura 2.3 vengono indicati i punti in corrispondenza dei quali venivano effettuate le misure utili alla successiva stima dei flussi emessi.

Per la quantificazione dei flussi emessi dalle coperture, i moduli di coltivazione che compongono l'impianto sono stati considerati come sorgenti emissive differenti con caratteristiche proprie (età dei rifiuti conferiti, prossimità geografica, sistema di estrazione del gas di discarica, caratteristiche delle coperture presenti); per ogni lotto è stato quindi stimato un specifico flusso emissivo (Figura 2.4).



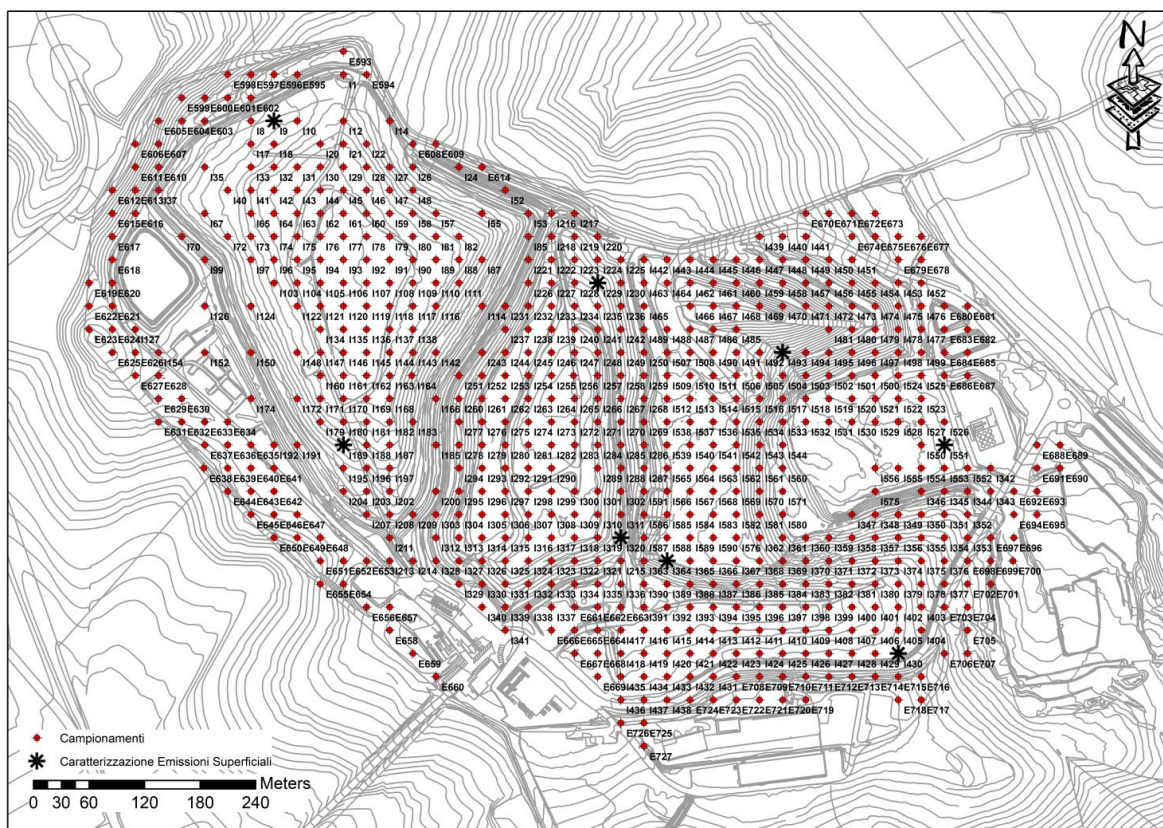


Figura 2.3: Punti di campionamento definiti per la stima dei flussi emessi dalle coperture.

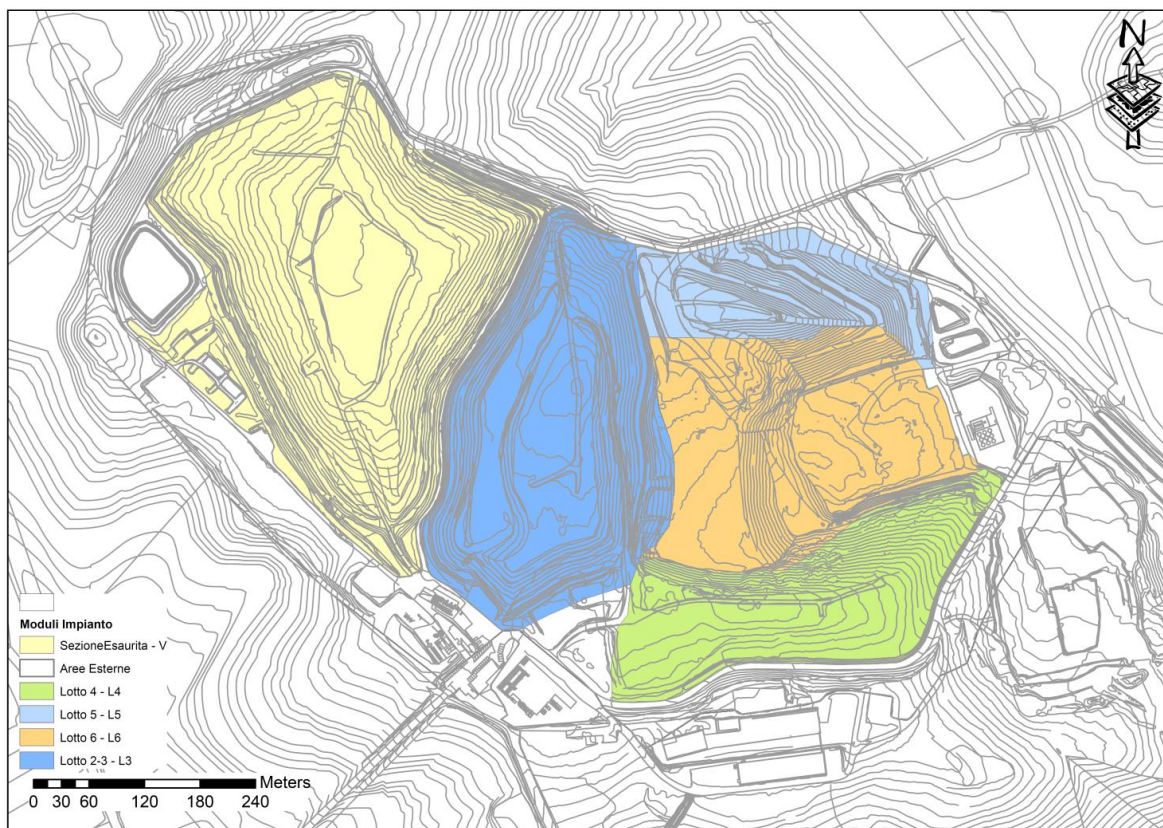


Figura 2.4: Perimetrazione delle superfici monitorate.



In accordo con quanto sviluppato da Pecorini (2010), il set di dati acquisti in campo è stato sottoposto all'analisi statistica esplorativa (Exploratory Data Analysis - EDA), con l'obiettivo di analizzare la natura fisica del fenomeno emissivo attraverso l'eliminazione degli errori sistematici e la verifica della presenza di outliers. Per i dati raccolti in corrispondenza di ogni modulo sono stati determinati i principali parametri statistici, gli istogrammi e le relative curve di probabilità cumulata.

L'analisi statistica dei dati è stata successivamente sviluppata con la procedura descritta da Sinclair (1974) che permette di stimare in modo corretto il flusso totale di gas di discarica diffuso dalla copertura. Nell'ipotesi che le misure ricavate dalle indagini sul campo mostrino un adattamento alla distribuzione di probabilità log-normale polimodale, ossia che l'insieme dei dati possa essere in realtà il risultato di una combinazione di più popolazioni, il punto di partenza dello studio del fenomeno diffusivo è rappresentato dall'analisi di Sinclair (Chiodini et al., 1998; Carapezza e Granieri, 2004; Raco et al., 2010). L'analisi prevede l'individuazione di sotto-popolazioni di dati individuate dai punti di flesso della curva della probabilità log-normale cumulata dell'intero set di dati. Al partizionamento segue la determinazione di modelli che identificano le singole popolazioni individuando le rispettive funzioni di ripartizione. Il modello a più popolazioni individuato è stato quindi validato tramite una procedura di controllo attraverso la determinazione di punti di validazione. Sulla base dell'analisi statistica effettuata sui punti campionati appartenenti alla popolazione dei flussi maggiori, è stata valutata la presenza di valori di outlier, ovvero flussi anomali che non rientrano nel range delle emissioni diffusa ma sono spesso dovuti al verificarsi di un'emissione diretta nel punto campionato (ad esempio per la presenza di discontinuità delle coperture). Queste misure sono quindi state escluse dal successivo trattamento statistico per la valutazione del flusso emesso. Infine, per la stima del flusso totale del gas emesso dalle coperture, sono stati considerati i contributi delle singole sottopopolazioni per le quali sono stati trasformati i parametri statistici - tramite gli estimatori di Sichel (1987) - ottenendo una stima delle emissioni di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> con un intervallo di confidenza del 95%.

Al fine di ricostruire la distribuzione areale delle emissioni diffuse sulla base dei campionamenti effettuati fuori e dentro l'area di discarica, i dati sono stati utilizzati in una interpolazione geostatistica. I flussi di CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> rilevati infatti possono essere considerati come un insieme di variabili regionalizzate, definite come grandezze espresse come una funzione numerica il cui valore dipende dalla localizzazione, ovvero dal vettore delle coordinate spaziali.

Detta  $z(x)$  la variabile regionalizzata, nella posizione spaziale  $x(x, y)$ , essa è definita come:

$$z(x) = \alpha + x(x, y) \quad (2-8)$$

in cui:

- $\alpha$  è la componente aleatoria;
- $x(x, y)$  la componente regionalizzata.

Quando  $\alpha$  è grande rispetto a  $x$  ( $x, y$ ) si ricade nel campo delle variabili casuali, in caso contrario è possibile studiare la variabile  $z(x)$  attraverso la geostatistica. Questa tecnica ha il principale obiettivo di stimare la variabile  $z(x)$  sull'intero dominio spaziale a partire dai valori misurati in alcuni punti del dominio (Gallerini G., 2007). Sui flussi misurati è stata quindi effettuata l'analisi esplorativa spaziale dei dati (Exploratory Spatial Data Analysis - ESDA), ovvero l'analisi statistica dei dati realizzata considerando la loro caratteristica spaziale. L'obiettivo dell'analisi è quello di approfondire lo studio del fenomeno emissivo tramite la rappresentazione grafica dei flussi misurati e l'analisi delle relazioni di dipendenza spaziale fra i dati rilevati per la definizione di un modello spaziale dei flussi emessi (variogramma ideale). La ESDA quindi come obiettivo quello di generalizzare il dato misurato trasformandolo dalla univocità del valore puntuale georeferenziato in un'informazione di tipo spaziale areale, tramite la stima della grandezza studiata in un punto in cui essa non è nota.

Il trattamento dati riassunto nel presente paragrafo è dettagliatamente descritto e validato in Pecorini (2010).

#### 2.2.1.2 Caratterizzazione delle emissioni superficiali e stima dei flussi emissivi di composti in traccia

Al fine di quantificare i flussi emissivi delle componenti in traccia dalle coperture che, unitamente alla stima dei flussi delle componenti principali ( $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ ), fornisca una caratterizzazione completa delle sorgenti emissive areali (i moduli di coltivazione della discarica), sono state svolte alcune misure per la determinazione dei flussi specifici delle componenti in traccia per ogni modulo di discarica attraverso il campionamento e la successiva analisi delle emissioni. Le misure sono state effettuate in corrispondenza dei punti maggiormente emissivi. In esito alle attività di monitoraggio di cui sopra è stato possibile infatti individuare i punti, per ogni modulo di coltivazione, in cui si rilevavano i flussi emissivi maggiori in corrispondenza dei quali, nella giornata del 22 giugno, effettuare i campionamenti (punti indicati con un asterisco in Figura 2.3).

Il campionamento e la stima dei flussi emissivi è stato realizzato mediante camera di accumulo utilizzata in modalità dinamica. Il metodo prevede che, durante il campionamento, un flusso di aria noto (nel caso in esame è stato utilizzato azoto) venga fatto fluire all'interno del volume di controllo. Le concentrazioni di gas nell'aria sono misurate prima e dopo l'attraversamento della camera e il tasso di emissione di dell'inquinante è calcolato in base alla variazione in concentrazione e al flusso. Secondo questo metodo la camera viene posizionata sull'area da monitorare che solitamente, come nel caso di studio, è rappresentato dai cosiddetti hot-spot o punti ad elevata emissione.

Il flusso emissivo della sostanza dalla copertura può essere stimato a partire dal bilancio di massa (2-9) schematizzato in Figura 2.5.

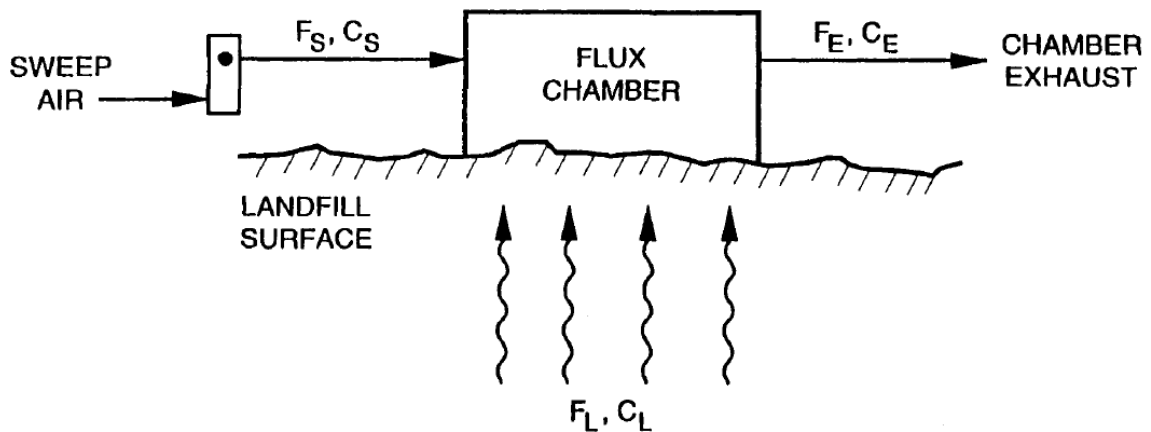


Figura 2.5: Massa e flusso entrante e uscente dalla camera di accumulo (U.S. EPA, 1995)

Secondo quanto riportato nello schema è quindi possibile scrivere il bilancio di massa come:

$$F_S \times C_S + F_L \times C_L = F_E \times C_E \quad (2-9)$$

dove:

- $F_S, F_L$  e  $F_E$  sono rispettivamente il flusso di azoto entrante, il flusso di gas emesso dalla superficie ed il flusso di gas estratto dalla camera di accumulo;
- $C_S, C_L$  e  $C_E$  sono le concentrazioni del composto di interesse rispettivamente nell'azoto (pari quindi a zero), nel gas di discarica emesso dalla copertura e nel campione di gas estratto dalla camera e analizzato.

Assumendo infatti che nel flusso  $F_S$  in ingresso alla camera le concentrazioni dell'inquinante  $C_S$  siano pari a zero (nel caso di studio è stata utilizzata una bombola di azoto con una purezza di 99.97%), è possibile determinare il flusso emissivo della sostanza dalla copertura ( $F_L \times C_L$ ) a partire dal flusso uscente  $F_E$  e dalle concentrazioni rilevate ( $C_E$ ) dai supporti utilizzati per il campionamento.

Nel caso di studio è stata utilizzata una camera di accumulo in acciaio inox con diametro di 46 cm ed altezza di 25-30 cm (0.17 m<sup>2</sup> come superficie di interfaccia camera/terreno). Durante il campionamento la camera è stata coperta da un mantello isolante per ridurre il surriscaldamento per l'irradiazione solare ed la minimizzazione delle eventuali fughe dei flussi emessi dalla interfaccia fra la camera e il terreno è stata assicurata premendo la camera nel terreno per circa 2-4 cm. È stata inoltre utilizzata una miscela di sabbia e bentonite umida intorno al bordo della camera. Una volta posizionata sull'area di indagine l'aria di flussaggio (nel caso di studio azoto) viene fatta fluire all'interno della camera con una portata controllata tramite un regolatore di pressione ed un rotametro. Dopo una fase di spurgo (in cui si è stata flussata all'interno della camera un volume pari a circa 2 volte il suo volume), la portata è stata infatti mantenuta a circa 1.5 l/min per tutta la fase di campionamento. Tale portata è determinata come sommatoria dei flussi in aspirazione ai supporti per il campionamento degli analiti di interesse, al fine di non creare gradienti di pressione imposti all'interno della camera e non alterare il flusso emissivo.

In Tabella 2.9 si riportano le metodiche di riferimento utilizzate per il campionamento e le tecniche analitiche utilizzate per la determinazione dei VOC e degli altri composti di interesse. In particolare i campionamenti sono stati effettuati con cartucce adsorbenti e pompe di campionamento a flusso controllato (LIFE XP, Mega System), per le quali si utilizzava una portata di campionamento pari a 0.2 l/min, e mediante canister, secondo il metodo EPA TO 15 1999, con portata di campionamento pari a 0.05 l/min.

I supporti utilizzati per i campionamenti sono stati inviati per l'analisi presso il laboratorio Chelab Silliker per la determinazione delle concentrazioni delle sostanze emesse. Le analisi, in accordo con le metodiche standard di riferimento, sono state effettuate con la tecnica della gascromatografia-spettrometria di massa (GC-MS). Questa tecnica prevede l'utilizzo di un gascromatografo per la separazione dei composti presenti nel campione, accoppiato ad uno spettrometro di massa per la loro rivelazione.



*Figura 2.6: Immagini dell'apparato di misura utilizzato per la rilevazione dei composti in traccia emessi dalle coperture*

Tabella 2.8: Metodiche di campionamento e tecniche analitiche utilizzate per la caratterizzazione delle emissioni superficiali

Analita	Metodo
Ammoniaca	NIOSH 6015:1994
Idrogeno solforato	NIOSH 6013:1994
Frazione alifatica	MADEP APH rev.1 2009
Fenoli volatili	NIOSH 2546/94 + EPA 8270 D 2007
Composti organici	EPA TO 15 1999
Silossani	MP 0974 rev 0 2001
Aldeidi	U.S. EPA TO 11A 1999
Ammine alifatiche	NIOSH 2010/94 + MP 1277 rev 1 2010

A completamento l'analisi della composizione delle emissioni diffuse è stato ritenuto utile effettuare l'analisi di caratterizzazione della componente convogliata del gas di scarica prodotto dall'impianto attraverso il suo campionamento tramite uno spillamento in corrispondenza della linea principale di aspirazione e recupero (presa di campionamento sul collettore generale - identificativo B). Sul campione sono state determinate le concentrazioni degli analiti riportati in Tabella 2.9.

Tabella 2.9: Metodiche di campionamento e tecniche analitiche utilizzate per la caratterizzazione delle della componente convogliata del gas di scarica

Analita	Metodo
Gas permanenti	MP 1321 rev 3 2014
Ammoniaca	M.U. 632:84
Potere Calorifico Inferiore	ISO 6976:1995/Cor1:1997/Cor2:1997/Cor3:1999
Acido solforico	M.U. 634:84
Acido cloridrico	DM 25/08/2000 GU N° 223 23/09/2000 ALL 2 DM 22/06/2015 25/08/2000 GU N° 223 23/09/2000 ALL 2
Idrocarburi secondo ISS 2009	MP 2090 rev 0 2013
Mercaptani	NIOSH 2542/94
Composti organici	UNI EN 13649:2015
Composti organici aromatici clorurati	UNI EN 13649:2015
Aldeidi	U.S. EPA TO 11A 1999
Solventi organici azotati	UNI EN 13649:2015
Fenoli Volatili	NIOSH 2546/94 + U.S. EPA 8270 D 2007
Ammine alifatiche	NIOSH 2010/94 + MP 1277 rev 1 2010

Oltre alla analisi delle concentrazioni dei composti presenti all'interno dei flussi emessi, in corrispondenza dei punti in cui sono stati effettuati i campionamenti per la caratterizzazione del gas di scarica emesso dalle coperture, venivano prelevati alcuni campioni di aria per la determinazione della concentrazione di odore attraverso la tecnica della olfattometria dinamica. Il campionamento e le tecniche analitiche utilizzate sono quelle previste dagli standard di riferimento (UNI EN 13725:2004) che prevede la determinazione della concentrazione di odore in un campione di aria in termini di *Unità di Odore* (UO) definita come la *quantità di odorante che, fatta evaporare in 1 m<sup>3</sup> di aria neutra in condizioni standard ed analizzata*

*mediante metodo olfattometrico, produce nel panel una risposta fisiologica (soglia di percezione) equivalente a quella generata da una quantità di n-butanolo (gas di riferimento) pari a 123 µg fatta evaporare in 1 m³ di aria neutra in condizioni standard (ovvero una concentrazione pari a 40 ppb). La metodica prevede che il campione prelevato venga diluito in aria e venga fatto annusare ad un panel di valutatori. In esito alla valutazione del panel, ovvero se più la metà dei valutatori avverte l'odore, il campione viene ulteriormente diluito fino a che l'odore non viene più avvertito dalla metà dei membri del panel. La concentrazione di odore corrisponde quindi al fattore di diluizione che è stato utilizzato per raggiungere la soglia di percezione. Per il campionamento è stata utilizzata una pompa a depressione con sacche Tedlar.*

## 2.2.2 Analisi delle emissioni convogliate

Le emissioni convogliate possono essere considerate quelle emissioni proprie di una sorgente puntiforme ovvero le emissioni convogliate verso un'apertura di dimensioni ridotta caratterizzata da un proprio flusso emissivo. Nel caso di studio i camini dei quattro motori dell'impianto di captazione e recupero energetico del gas di scarica e gli sfiati dell'impianto di selezione dei RSU sono stati considerati quali sorgenti significative. Come precedentemente riportato, per necessità tecniche e gestionali, le attività di monitoraggio sono state svolte effettuate in più giornate (Tabella 2.6).

Si specifica che, dato che i processi dai quali si producono le emissioni oggetto di studio sono diversi è stato necessario, al fine di descrivere in maniera esaustiva il quadro emissivo, adottare dei profili analitici specifici per i due impianti operativi all'interno del polo impiantistico. Per i due impianti sono state quindi determinate le concentrazioni non solo degli analiti determinati per le emissioni superficiali ma anche di altre sostanze ed in particolare:

- per l'analisi delle emissioni prodotte dall'impianto di selezione dei RSU sono stati ricercati i composti traccianti per processi di trattamento di rifiuti "freschi" secondo il profilo riportato in Tabella 2.10;
- nel caso dell'analisi delle emissioni ai camini dell'impianto di captazione e recupero energetico dei gas di scarica si è scelto di valutare le concentrazioni degli inquinanti caratteristici del processo di combustione secondo il profilo analitico riportato in Tabella 2.11.

Anche i campioni delle emissioni convogliate sono stati analizzati presso i laboratori Chelab Silliker.

*Tabella 2.10: Metodiche di campionamento e tecniche analitiche utilizzate per la caratterizzazione delle emissioni convogliate prodotte dall'impianto di selezione dei RSU*

Analita	Metodo	N° profilo analitico
Portata/Temperatura	UNI EN ISO 16911-1:2013	-
Umidità	UNI EN 14790:2006	
Ammoniaca	M.U. 632:84	
Acido Solfidrico	M.U. 634:84	1
Polveri totali	UNI EN 13284-1:2003	
Composti organici aromatici e clorurati	UNI CEN/TS 13649:2015	
Composti organici alifatici	UNI CEN/TS 13649:2015	
Idrocarburi	NIOSH 1550/94	
Gas permanenti	MP 1321 rev 3 2014	2
Mercaptani	NIOSH 2542/94	
Aldeidi	U.S. EPA TO 11A 1999	
Ammine alifatiche	NIOSH 2010/94 MP 1277 rev 1 2010	3
Concentrazione di odore	UNI EN 13725:2004	

*Tabella 2.11: Metodiche di campionamento e tecniche analitiche utilizzate per la caratterizzazione delle emissioni convogliate prodotte dall'impianto di captazione e recupero energetico del gas di discarica*

Analita	Metodo	N° profilo analitico
Portata/Temperatura	UNI EN ISO 16911-1:2013	1
Umidità	UNI EN 14790:2006	
Ossigeno	UNI EN 14789:2006	
Monossido di carbonio	15058:2006	
Ossidi di azoto	UNI EN 14792:2006	
Ossidi di zolfo	DM 25/08/2000 GU N°223 23/09/2000 ALL 1	2
Sostanze organiche TOC	UNI EN 12619:2013	
Polveri totali	UNI EN 13284-1:2003	
Acido fluoridrico	DM 25/08/2000 GU N°223 23/09/2000 ALL 1	
Acido solfidrico	M.U. 634:84	
Acido cloridrico	DM 25/08/2000 GU N°223 23/09/2000 ALL 2	3
Ammoniaca	M.U. 632:84	
Composti organici aromatici e clorurati	UNI CEN/TS 13649:2015	
Composti organici alifatici	UNI CEN/TS 13649:2015	
Idrocarburi	NIOSH 1550/94	
Gas permanenti	MP 1321 rev 3 2014	3
Mercaptani	NIOSH 2542/94	
Aldeidi	U.S. EPA TO 11A 1999	
Ammine alifatiche	NIOSH 2010/94 MP 1277 rev 1 2010	
Policlorobifenili (PCB) alta risoluzione con tossicità	UNI EN 1948-1:2006 UNI EN 1948-2:2006 UNI EN 1948-4:2014	
Policloro-dibenzodiossine/furani policlorurati (PCDD/PCDF)	UNI EN 1948-1:2006 UNI EN 1948-2:2006 UNI EN 1948-3:2006	3
Idrocarburi policiclici aromatici	DM 25/08/2000 GU N°223 23/09/2000 ALL 3	

## 2.3 Risultati e discussione

### 2.3.1 Analisi delle condizioni delle condizioni ambientali e meteo-climatiche presenti durante le attività

Dagli andamenti della temperatura e della pressione atmosferica (Figura 2.7) rilevate dalla stazione meteo emerge che, durante il periodo di campionamento, le temperature si sono mantenute stabili intorno a 21°C mentre si rileva una marcata diminuzione della pressione atmosferica in corrispondenza della quinta giornata di campionamento. I valori rilevati dalla stazione risultano comunque compresi fra 1001 e 1009 mbar.

Rispetto ai valori delle temperature misurate in ogni giornata di campionamento (Tabella 2.12) si riporta che la temperatura massima sulle 24 ore è stata rilevata nella giornata del 20 giugno (27.1 °C) mentre la minima di 15.1 °C è stata rilevata l'ultimo giorno di campionamento. L'escursione termica giornaliera durante la settimana di monitoraggio è variabile fra 8°C e 10.2°C. A tal proposito si precisa che nel calcolo della escursione termica non è stata considerata la prima giornata di campionamento (15 giugno 2015) in quanto in questa giornata l'acquisizione dei dati meteo è avvenuta a partire dalle ore 11 (orario in cui è stata terminata l'installazione della centralina); rispetto a questa giornata quindi i dati riportati mancano del periodo notturno, tipicamente caratterizzato da basse temperature.

Relativamente ai valori di pressione atmosferica, il valore massimo è stato misurato il 16 giugno (1008.6 mbar) mentre il valore minimo (1001.0 mbar) è stato rilevato nella giornata del 19 giugno, tuttavia con riferimento all'intero periodo di monitoraggio non sono stati rilevati fluttuazioni significative.

Nel periodo in cui si effettuavano le indagini in campo quindi le condizioni meteo-climatiche sono state stabili ed in linea con le medie stagionali; si sottolinea inoltre che non si sono verificate precipitazioni piovose durante i campionamenti.



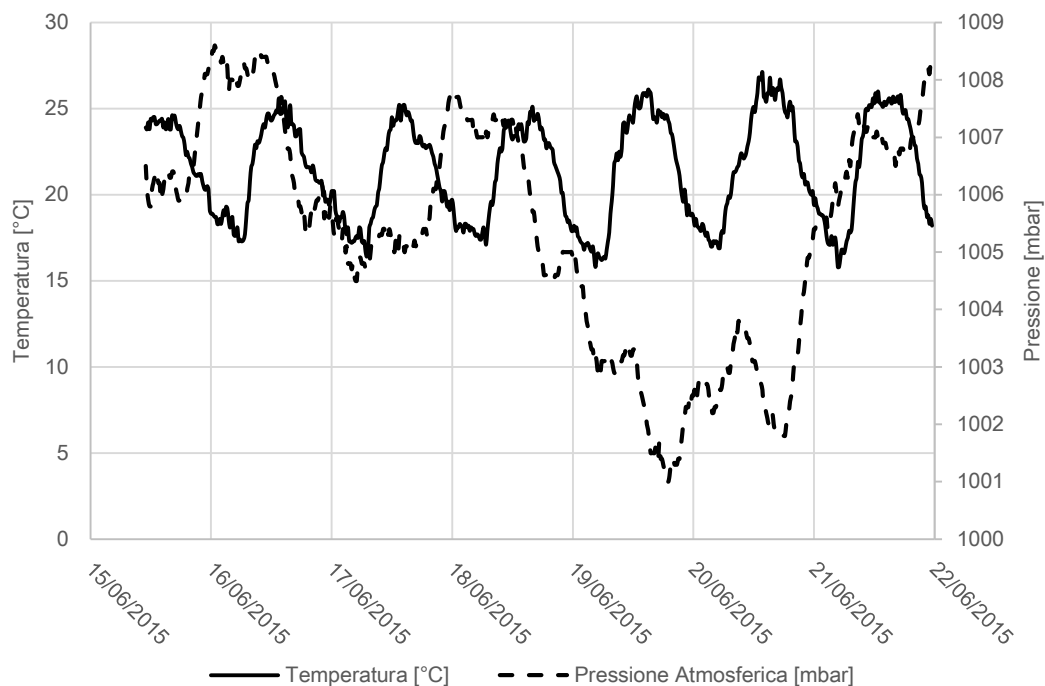


Figura 2.7: Andamento della temperatura e delle pressione atmosferica durante il periodo di campionamento

Tabella 2.12: Temperatura, pressione atmosferica e precipitazioni nel periodo di campionamento

Giornata Campionamento	Temperatura [°C]			Pressione atmosferica [mbar]			Precipit. Tot [mm]
	media	massima	minima	media	massima	minima	
15/06/2015	23.0	24.6	20.3	1006.5	1008.2	1005.8	0.0
16/06/2015	21.4	25.6	17.3	1007.3	1008.6	1005.3	0.0
17/06/2015	20.9	25.2	16.4	1005.4	1007.8	1004.5	0.0
18/06/2015	21.1	25.1	17.1	1006.4	1007.8	1004.5	0.0
19/06/2015	21.3	26.1	15.8	1002.7	1004.9	1001.0	0.0
20/06/2015	21.9	27.1	16.9	1002.9	1005.2	1001.8	0.0
21/06/2015	21.5	26.0	15.8	1006.7	1008.3	1005.4	0.0
22/06/2015	21.0	25.6	15.1	1007.3	1008.5	1005.5	0.0
15-22/06/2015	21.3	27.1	15.1	1005.7	1008.6	1001.0	0.0

Dato che la misura dei flussi emissivi veniva effettuata solo nelle ore diurne, in Tabella 2.13 si riportano le stime delle condizioni ambientali per ogni giornata di campionamento considerando i valori rilevati fra le 8:00 e le 20:00. Tali valori saranno infatti sono quelli utilizzati per la stima del coefficiente K utilizzato per il calcolo del flusso emesso a partire dalle concentrazioni rilevate all'interno della camera.

Tabella 2.13: Temperatura, pressione atmosferica e precipitazioni nel periodo di campionamento, 8:00 - 20:00

Giornata Campionamento	Temperatura [°C]			Pressione atmosferica [mbar]			Precipit. Tot [mm]
	media	massima	minima	media	massima	minima	
15/06/2015	23.8	24.6	22.1	1006.1	1006.5	1005.8	0.0
16/06/2015	23.6	25.6	20.8	1007.2	1008.5	1005.3	0.0
17/06/2015	22.9	25.2	18.3	1005.3	1005.9	1005.0	0.0
18/06/2015	23.2	25.1	19.4	1006.3	1007.4	1004.6	0.0
19/06/2015	24.2	26.1	19.6	1002.3	1003.4	1001.0	0.0
20/06/2015	24.6	27.1	20.8	1002.7	1003.8	1001.8	0.0
21/06/2015	24.4	26	18.9	1006.9	1007.4	1006.5	0.0
22/06/2015	23.9	25.6	19.3	1007.4	1008.5	1005.7	0.0
15-22/06/2015	23.8	27.1	18.3	1005.5	1008.5	1001.0	0.0

In Figura 2.8 e Tabella 2.14 si riporta l'analisi dei dati anemometrici per il periodo di riferimento, ed in particolare la velocità, la direzione del vento e la frequenza di accadimento considerando l'intero periodo di monitoraggio stimate a partire dai dati rilevati in ogni giornata di campionamento.

Con riferimento all'intero periodo di campionamento è possibile identificare tre direzioni di vento prevalente: le direttrici WSW e SW, con frequenza di accadimento rispettivamente pari a circa 20% e 17%, e la direttrice NWN, con frequenza pari a 18%. I venti provenienti dal III quadrante, e quindi da mare, sono inoltre caratterizzati dalle velocità massime e medie maggiori rispetto alle altre direzioni prevalenti individuate. La velocità massima, pari a 7.73 m/s, è tuttavia stata nella giornata del 17 giugno (III giornata di campionamento) dalla direttrice N. Le velocità medie sono risultate essere variabili e comprese fra un massimo pari a 4.82 m/s misurato per venti provenienti da S ed un minimo di 0.65 m/s per venti da E. Si riporta inoltre che durante il periodo di campionamento non venivano rilevati venti dalla direzione WNW.

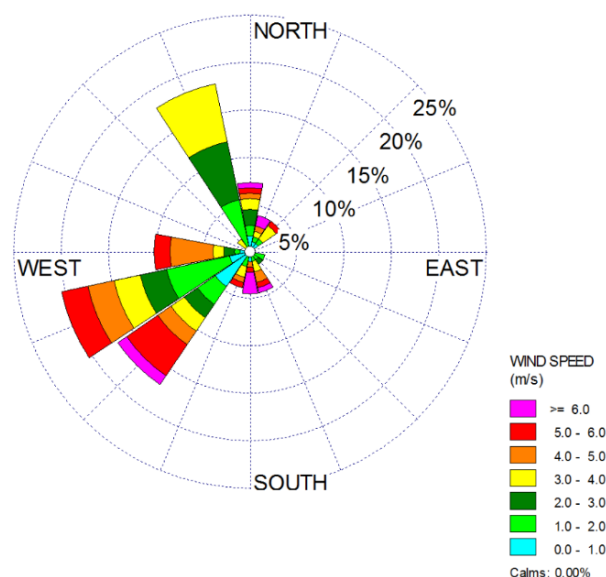


Figura 2.8: Velocità e direzione del vento durante il periodo di monitoraggio (15/06/2015 - 21/06/2015)

Tabella 2.14: Analisi dei dati anemologici durante il periodo di monitoraggio (15/06/2015 - 21/06/2015)

Direzione	Frequenza [%]	Velocità media [m/s]	Velocità massima [m/s]	Data accadimento Velocità massima
N	7.2	2.87	7.73	17/06/2015
NNE	3.9	3.25	6.60	17/06/2015
NE	3.9	2.38	5.28	17/06/2015
ENE	0.6	1.53	1.53	21/06/2015
E	0.6	0.65	0.65	22/06/2015
ESE	1.7	0.88	1.10	17/06/2015
SE	1.7	1.51	2.55	22/06/2015
SSE	4.4	3.58	6.38	22/06/2015
S	4.4	4.82	7.48	22/06/2015
SSW	3.9	2.74	5.03	15/06/2015
SW	16.6	3.00	6.50	21/06/2015
WSW	19.9	2.61	5.48	15/06/2015
W	9.9	3.57	5.28	16/06/2015
WNW	0.0	-	-	-
NW	1.7	2.98	3.25	17/06/2015
NNW	17.7	2.35	3.68	18/06/2015

Al fine di definire in maniera completa le condizioni al contorno presenti in impianto durante le attività sperimentali, si riporta una breve descrizione dei moduli di discarica, in particolare delle coperture e del sistema di estrazione dei gas di discarica (Tabella 2.15), e delle condizioni operative dell'impianto di recupero dei gas estratti (Tabella 2.16).

Tabella 2.15: Condizioni operative dei moduli di discarica (estratto dalla autorizzazione dell'impianto)

Sezione esaurita	Il corpo esaurito della discarica si estende su una superficie pari a circa 11 Ha e ha consentito lo smaltimento di circa 5 milioni di tonnellate di rifiuti dal 1982 al 2001. In questa parte dell'impianto è presente una copertura di tipo definitivo (argilla rullata e terreno vegetale), che è stata realizzata nel 2011 in seguito alla chiusura del modulo per il raggiungimento delle volumetrie autorizzate. Il sistema di estrazione del biogas, che è stato realizzato nel 2002, è costituito da numerosi pozzi verticali collegati a 10 sottostazioni di regolazione installate sulla sommità del modulo.
Lotto 1	La coltivazione è iniziata nel luglio 2001 e si è conclusa nel settembre 2002. Il lotto non è adeguato al D.Lgs. 36/2003 per quanto riguarda la realizzazione della barriera di fondo. La superficie è stata coperta dalla gestione dei moduli successivi (sormonto lotto 2 e lotto 3).
Lotto 2	La coltivazione, effettuata in due sub-moduli, è iniziata nell'ottobre 2002 si è conclusa nel luglio 2004. Il lotto non è adeguato al D.Lgs. 36/2003 per quanto riguarda la realizzazione della barriera di fondo. La superficie è stata coperta dalla gestione dei moduli successivi (sormonto lotto 3).
Lotto 3	La coltivazione è iniziata nel luglio 2004 a seguito dell'adeguamento del progetto esecutivo al D.Lgs. 36/2003. La coltivazione si è conclusa nell'aprile 2006. La superficie si estende per un'area di circa 84890 m <sup>2</sup> . In corrispondenza della scarpata Nord-Ovest il modulo è coperto con copertura di tipo provvisorio in terra con spessore di circa 2.5 m mentre, sulla parte sommitale e sulla sponda del lato Est, è presente una copertura di tipo provvisorio in attesa della modellazione definitiva costituita da un pacchetto di drenaggio gas ed argilla per uno spessore di circa 1 metro. Nella parte più bassa di questo versante del modulo sono presenti inoltre teli in LDPE (lotto 4 sub C). Il sistema di estrazione del biogas, è formato da 73 pozzi verticali e sette sottostazioni di regolazione installate, quelle a servizio del lato ovest del modulo, lungo la viabilità di servizio dell'impianto, mentre quelle del lato est, che sarà interessato dal sormonto della futura coltivazione, sulla sommità del modulo. Parte dei pozzi collegati a queste sottostazioni sono collocati nel lotto 6
Lotto 4	Autorizzato all'esercizio a fine aprile 2006. Anche per questo modulo la coltivazione è avvenuta in più sotto-moduli (4a, 4b e 4c) l'ultimo dei quali è stato esaurito nel settembre 2011. Il lotto si estende per un'area di circa 51400 m <sup>2</sup> sui quali sono presenti coperture di tipo provvisorio formate da pacchetto di

	drenaggio gas ed uno strato di argilla di 1 m circa di spessore. Il sistema di estrazione del biogas consta di 57 pozzi verticali e tre sottostazioni di regolazione installate sulla sommità del modulo.
Lotto 5	Composto da due sotto-moduli per il primo dei quali la coltivazione è iniziata nel settembre 2011. Attualmente esaurito il modulo è stato coperto con coperture di tipo provvisorio ed ha un'area di circa 29950 m <sup>2</sup> . Questa è stata realizzata con teli in LDPE che sulla sommità sono stati coperti con uno strato di terra di spessore di circa 0.4 m mentre sulla sponda nord è stato coperto con uno strato di regolarizzazione in argilla. L'estrazione del biogas avviene per mezzo di 22 pozzi verticali, alcuni di recente trivellazione, che sono collegati a due sottostazioni di regolazione
Lotto 6	Lotto attualmente in fase di coltivazione. I conferimenti di questo modulo sono iniziati nel mese di ottobre 2013 ed in particolare è in corso la fase 3-B di coltivazione. Conformemente alle specifiche autorizzazioni le aree non oggetto dei conferimenti sono coperte con <i>copertura gestionale</i> in terreno naturale. In queste aree, che si collocano sul lato Ovest del lotto, sono presenti alcuni pozzi di estrazione del biogas che sono collegati a sottostazioni afferenti in parte anche ai moduli limitrofi.

Tabella 2.16: Condizioni operative dell'impianto di estrazione e recupero del gas di discarica con riferimento alle attività sperimentali

Data	Portata media linea principale [Nm <sup>3</sup> /h]	Portata media linea torcia [Nm <sup>3</sup> /h]	Portata media linea cogeneratori [Nm <sup>3</sup> /h]	Portata media linea caldaia [Nm <sup>3</sup> /h]	Concentrazione CH <sub>4</sub> linea principale [% v/v]	Anomalie	Attività sperimentali
09/06/2015	1770.7	81.8	1333.7	24.6	48.3	Cogeneratore 9	Convogliate A2, A3
10/06/2015	1798.9	107.5	1352.1	14.4	48.1	Cogeneratore 9	Convogliate A2, A3
11/06/2015	1790.0	147.4	1304.9	1.7	50.2	Cogeneratore 9	Convogliate A1
12/06/2015	1787.4	96.5	1331.5	21.5	50.3	Cogeneratore 9	Convogliate B
15/06/2015	1768.2	37.8	1389.5	39.8	51.4		Superficiali L4
16/06/2015	1804.0	12.0	1451.0	43.3	51.6		Superficiali L5, L3
17/06/2015	1851.0	134.8	1340.7	7.9	51.7		Superficiali L3, L6
18/06/2015	1929.0	0.7	1594.3	0.0	50.0		Superficiali L6, VD, E
22/06/2015	1520.1	85.6	1132.3	0.0	52.4		Superficiali VD, L3, L4, L5, L6
30/07/2015	995.4	2.3	1495.0	0.0	49.0		Convogliate A4
31/07/2015	2404.5	0.8	1422.2	0.9	49.9	Cogeneratore 8	Convogliate A2
20/08/2015	1865.1	0	1600.8	0.0	46.6	Cogeneratore 8	Convogliate A4

## 2.3.2 Emissioni Diffuse

Di seguito si riportano i risultati dello studio delle emissioni diffuse che si ricorda è stato svolto attraverso due principali attività:

- la stima del flusso di gas di discarica emesso dai moduli di discarica (lotti attivi, aree di conferimento, sezione esaurita ed aree esterne) attraverso la determinazione delle sue componenti principali ( $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ ) con il metodo della camera d'accumulo dinamica;
- il campionamento e la caratterizzazione dei flussi emessi tramite la determinazione delle concentrazioni dei composti in traccia tipicamente prodotti dai fenomeni di degradazione biologica della biomassa all'interno del corpo di discarica, attraverso il metodo della camera di accumulo dinamica. In corrispondenza di tali punti venivano inoltre effettuati i campionamenti di aria utili alla determinazione della concentrazione di odore attraverso tecniche di olfattometria dinamica.

### 2.3.2.1 Stima dei flussi di $\text{CH}_4$ e $\text{CO}_2$ emessi dalle coperture definitive e provvisorie

In Allegato 1 si riportano i valori di flusso stimati a partire dalle concentrazioni rilevate in ogni punto di campionamento a partire dal modello teorico precedentemente descritto e sviluppato da Pecorini (2010). Il valore riportato rappresenta in ogni punto il numero di moli di  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  emesse da una superficie di un metro quadro in un tempo di 24 ore. Si riporta inoltre il coefficiente della relativa retta di interpolazione restituito dall'elaborazione del dato grezzo, indice della precisione con cui il flusso è stato calcolato (valore desiderato maggiore di 0.9). Di seguito invece si presenta, per ogni modulo, l'elaborazione statistica del set di dati ottenuto che porta alla stima del flusso totale di gas emesso dalle coperture.

#### ***Discarica esaurita - VD***

Nella giornate del 17 e 18 giugno sono state svolte le attività di monitoraggio delle emissioni diffuse in corrispondenza della sezione esaurita dell'impianto di discarica. Le misure di flusso sono state svolte su 140 punti di campionamento. Con riferimento ai punti definiti sulla maglia di monitoraggio, i punti ricadenti in questo modulo sono quelli compresi fra il punto I1 e I214. Le attività di monitoraggio hanno interessato l'intera area di questo lotto (132,000  $\text{m}^2$  circa) anche se, in corrispondenza delle aree in scarpata, il campionamento è stato effettuato con un passo più rado per la presenza di folta vegetazione, che non permetteva l'accessibilità a tutti i punti.

Dall'analisi delle misure effettuate risulta che in corrispondenza dei punti di campionamento I189, I127, I18 e I17 sono presenti flussi emissivi significativi. La media dei flussi rilevati è pari a 0.38  $\text{moliCH}_4/\text{m}^2\text{giorno}$  e 0.70  $\text{moliCO}_2/\text{m}^2\text{giorno}$ . I flussi massimi di  $\text{CH}_4$  (pari a 13.73  $\text{moliCH}_4/\text{m}^2\text{giorno}$ ) e di  $\text{CO}_2$  (pari a 15.02  $\text{moliCO}_2/\text{m}^2\text{giorno}$ ) sono rilevati in corrispondenza del punto I189.

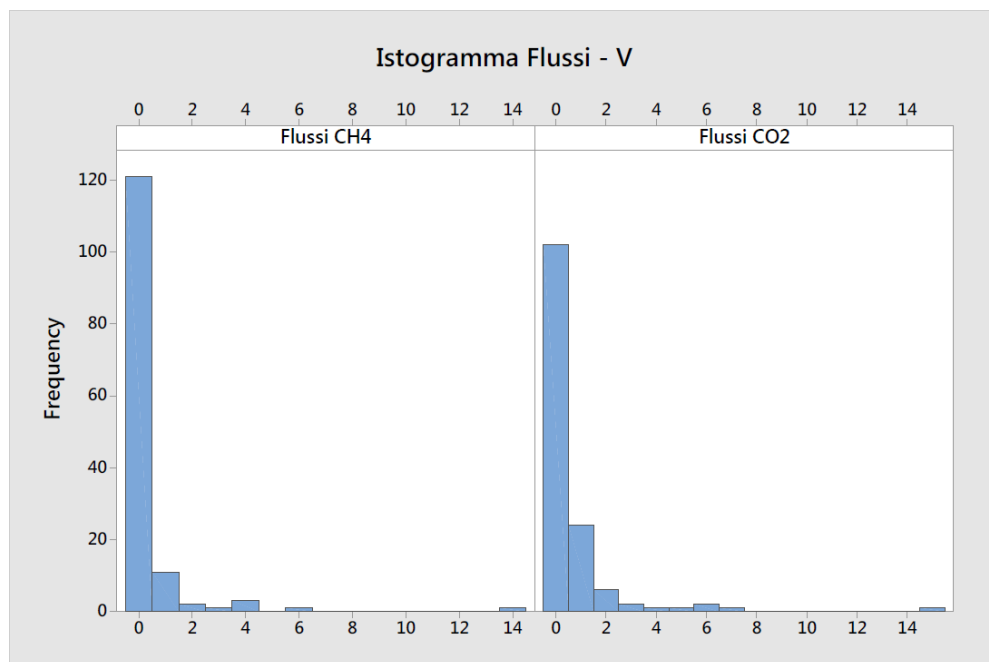
Tabella 2.17: Parametri statistici delle popolazioni, Sezione esaurita VD

	Flussi CH <sub>4</sub> [moliCH <sub>4</sub> /m <sup>2</sup> giorno]	Ln Flussi CH <sub>4</sub>	Flussi CO <sub>2</sub> [moliCO <sub>2</sub> /m <sup>2</sup> giorno]	Ln Flussi CO <sub>2</sub>
Media	0.38	-2.80	0.70	-1.50
Dev. Standard	1.40	1.46	1.66	1.46
N° campioni	140	140	140	140
Max	13.73	2.62	15.02	2.71
95esimo perc.le	1.57	0.45	2.60	0.96
5to perc.le	0.03	-3.51	0.03	-3.51
Min	0.03	-3.51	0.02	-3.72
Err. Standard	0.03	-0.24	0.06	-0.13

Dagli istogrammi dei flussi stimati di CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> (Figura 2.9) emerge che:

- delle 140 misure del flusso di CH<sub>4</sub> effettuate, il 79% sono inferiori al limite di rilevabilità strumentale (0.03 moliCH<sub>4</sub>/m<sup>2</sup>giorno) mentre il 17% ricade nell'intervallo 0.03-2 moliCH<sub>4</sub>/m<sup>2</sup>giorno;
- la maggior parte dei flussi di CO<sub>2</sub> misurati risultano compresi fra 0.03 e 2 moliCO<sub>2</sub>/m<sup>2</sup>giorno

Osservando gli istogrammi dei logaritmo naturale dei flussi di CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> è possibile riconoscere per entrambe i set di dati distribuzioni normali multi-modali.

Figura 2.9: Istogramma delle popolazioni flussi di CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, Sezione esaurita VD

Sulla base dei punti di flesso della curva di probabilità cumulata costruita analizzando i valori del logaritmo naturale dei flussi stimati in corrispondenza della discarica esaurita (Figura 2.11), si individuano 3 popolazioni di dati per i flussi di CH<sub>4</sub> e 4 popolazioni per i flussi di CO<sub>2</sub>. Inoltre, analizzando la popolazione di dati caratterizzata dai flussi emissivi più elevati (8 misure per i flussi di CH<sub>4</sub> e 14 misure per i flussi di CO<sub>2</sub>) attraverso i diagrammi box-plot (Figura 2.12), non si rilevano outliers per le popolazioni individuate.

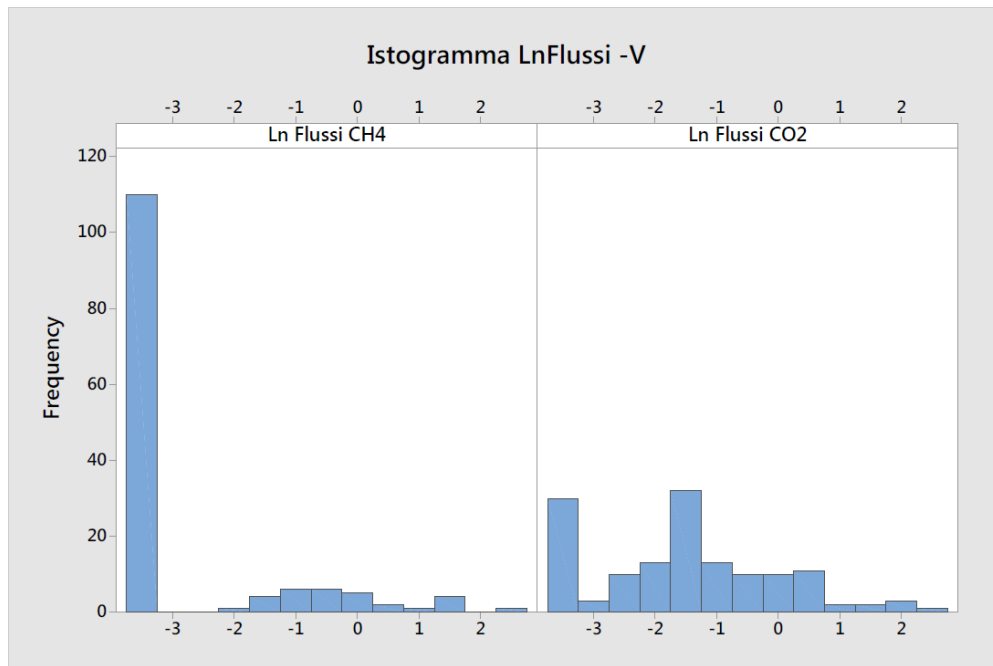


Figura 2.10: Istogramma delle popolazioni LnFlussi di  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ , Sezione esaurita VD

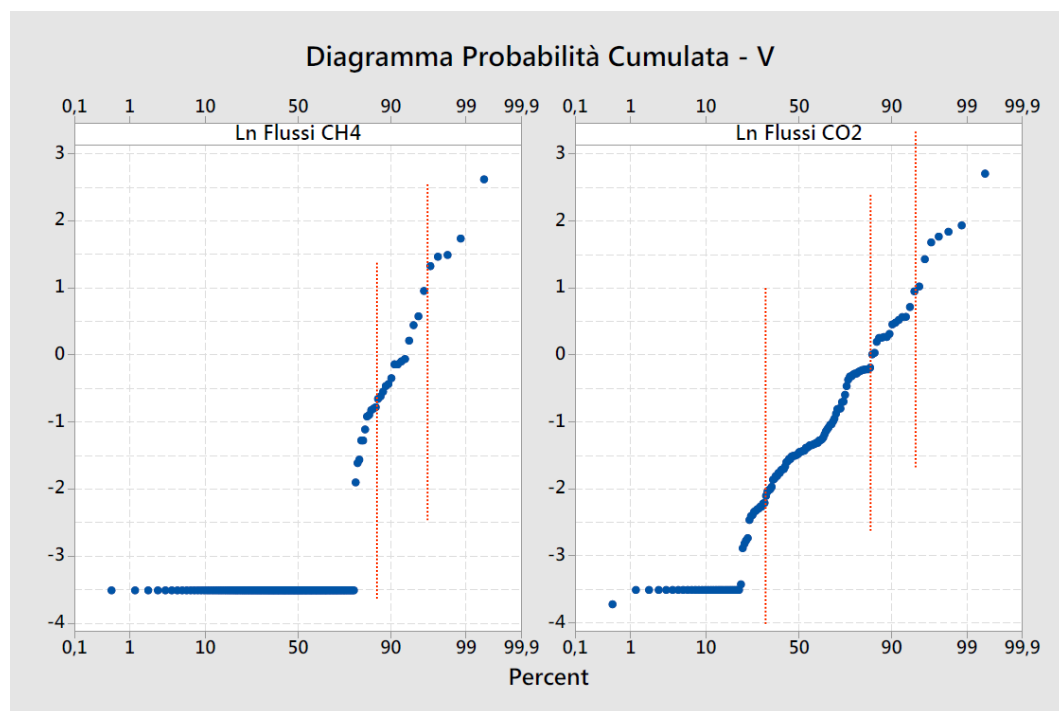


Figura 2.11: Curva della probabilità cumulata dei LnFlussi di  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  ed individuazione punti di flesso, Sezione esaurita VD

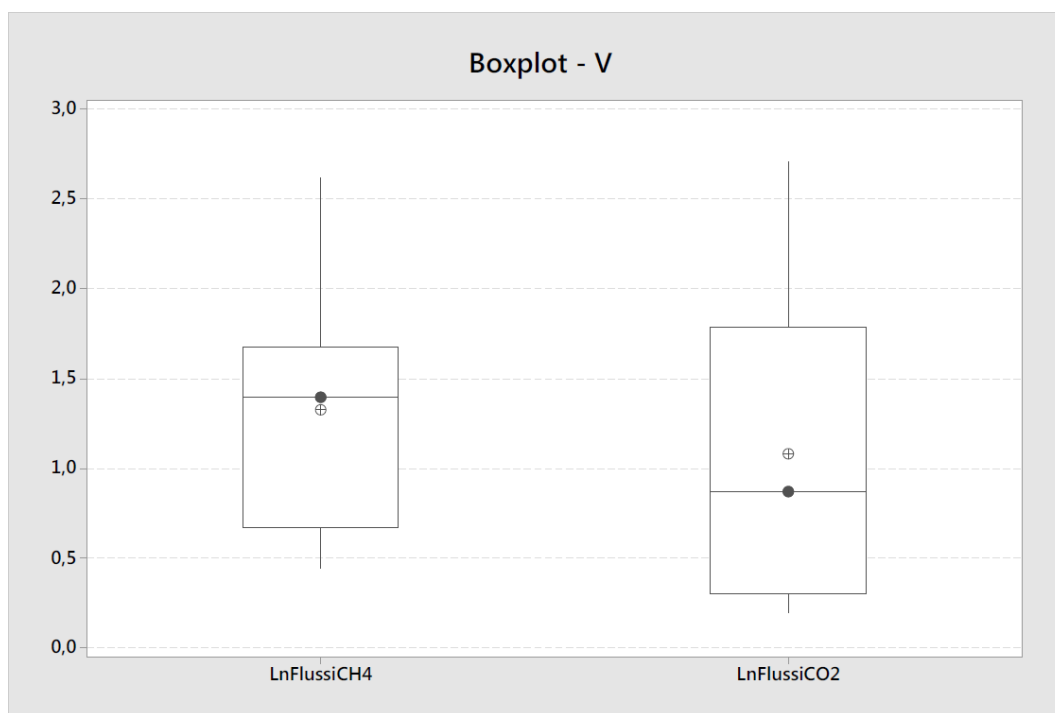


Figura 2.12: Box-plot per l'individuazione degli outliers, Sezione esaurita VD

Le popolazioni individuate sono state utilizzate per l'analisi di Sinclair e quindi per la stima, attraverso le tabelle di Sichel, del flusso specifico di gas di scarica emesso dalla copertura della sezione esaurita.

Relativamente al set di dati dei flussi di  $\text{CH}_4$ , confrontando triangoli di validazione ed i flussi misurati (Figura 2.13) si può osservare che: i flussi medi sono ben approssimati dalla popolazione individuata mentre le popolazioni individuate per i flussi bassi e per i flussi alti causano rispettivamente una sovrastima ed una sottostima dei flussi emissivi rilevati.

Questo viene confermato dalle caratteristiche statistiche delle popolazioni riconosciute (Tabella 2.18). Sulla base delle elaborazioni effettuate per la sezione esaurita si stima quindi un flusso specifico di  $\text{CH}_4$  pari a  $0.31 \text{ NICH}_4/\text{m}^2\text{h}$  con un limite superiore ed inferiore al 95% di confidenza pari a 1.46 e  $0.56 \text{ NICH}_4/\text{m}^2\text{h}$ .



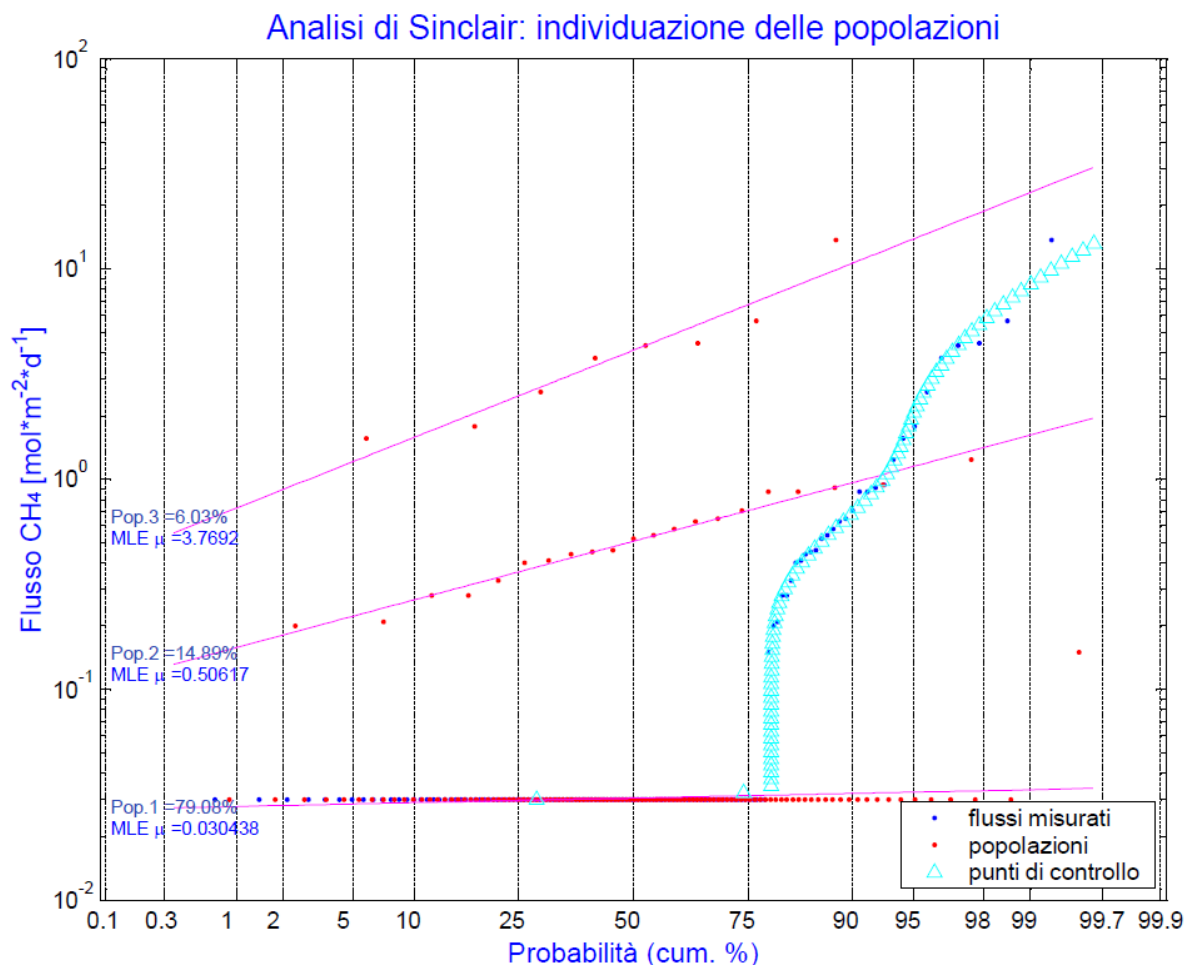


Figura 2.13: Analisi di Sinclair con validazione flussi di  $\text{CH}_4$ , Sezione esaurita VD

Tabella 2.18: Parametri statistici delle popolazioni ottenute con l'analisi di Sinclair flussi di  $\text{CH}_4$ ,

Sezione esaurita VD

Popolazione	Ampiezza	Media LnFlussi	Varianza LnFlussi	Limite superiore	Flusso Specifico	Limite inferiore
	%	[ $\text{molCH}_4/\text{m}^2\text{giorn}$ ]			[ $\text{NICH}_4/\text{m}^2\text{h}$ ]	
Pop. 1	79	-3.49	0.02	0.02	0.02	0.02
Pop. 2	15	-0.68	0.25	0.09	0.07	0.06
Pop. 3	6	1.33	0.48	0.53	0.21	0.12
Tot - VD				0.65	0.31	0.21

Con riferimento ai risultati delle elaborazioni statistiche dei flussi di  $\text{CO}_2$  (Figura 2.14) si nota i flussi sono ben approssimati dalle popolazioni individuate ad eccezione di quelli appartenenti alla popolazione dei flussi alti, per i quali si rilevano delle sottostime. Dalle caratteristiche statistiche delle popolazioni individuate si stima per la sezione esaurita un flusso specifico totale di  $\text{CO}_2$  pari a  $0.55 \text{ NICO}_2/\text{m}^2\text{h}$  con un limite superiore ed inferiore al 95% di confidenza pari a  $0.92$  e  $0.50 \text{ NICO}_2/\text{m}^2\text{h}$  (Tabella 2.19).

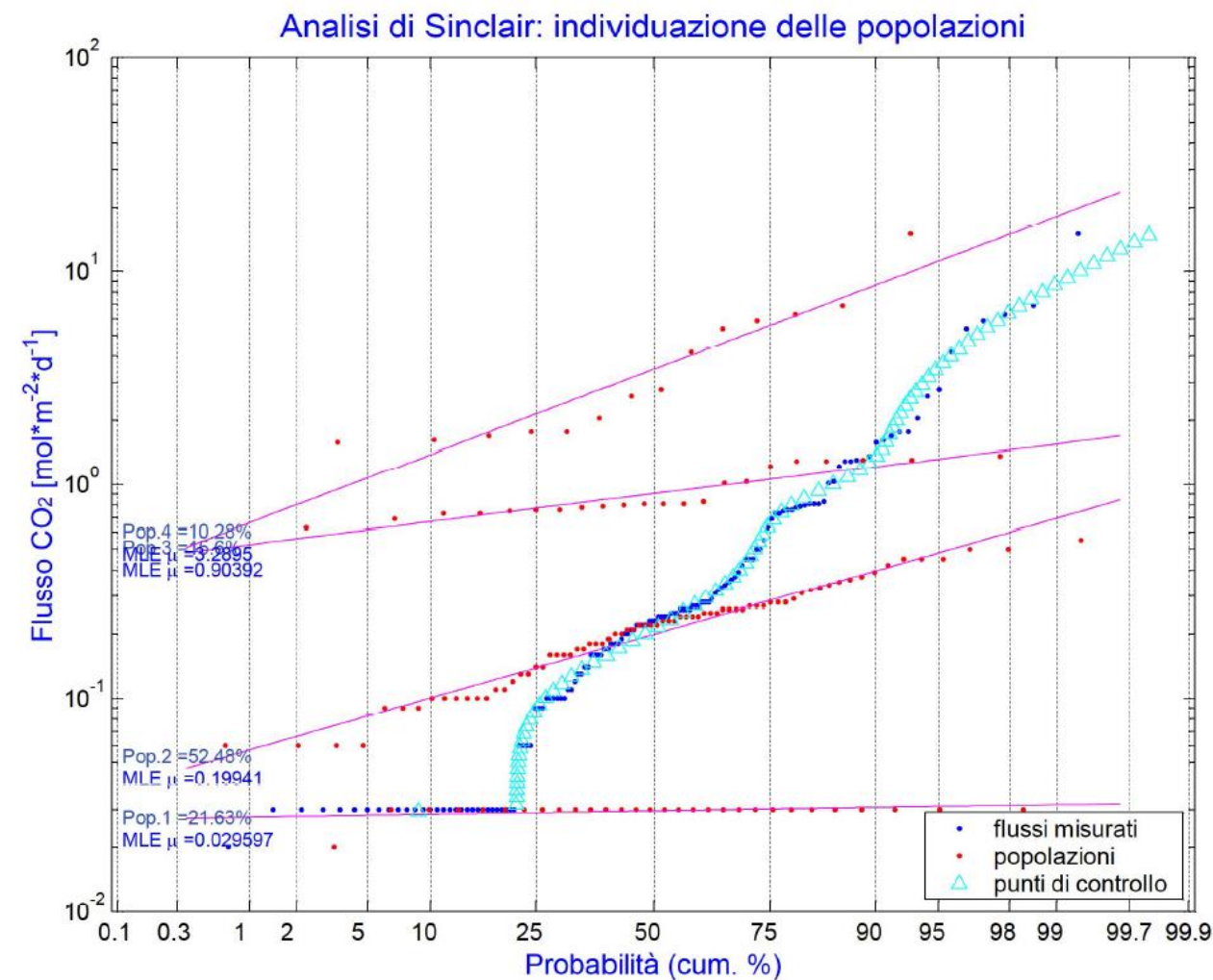


Figura 2.14: Analisi di Sinclair con validazione flussi di CO<sub>2</sub>, Sezione esaurita VD

Tabella 2.19: Parametri statistici delle popolazioni ottenute con l'analisi di Sinclair flussi di CO<sub>2</sub>,

Sezione esaurita VD

Popolazione	Ampiezza	Media LnFlussi	Varianza LnFlussi	Limite superiore	Flusso Specifico	Limite inferiore
	%	[molCO <sub>2</sub> /m <sup>2</sup> giorno]			[NICO <sub>2</sub> /m <sup>2</sup> h]	
Pop. 1	22	-3.52	0.01	0.01	0.01	0.01
Pop. 2	52	-1.61	0.30	0.11	0.10	0.09
Pop. 3	16	-0.10	0.06	0.15	0.13	0.12
Pop. 4	10	1.19	0.50	0.51	0.32	0.23
Tot - VD				0.77	0.55	0.45

**Lotto 3 - L3**

Per la quantificazione del flusso di CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> emesso dal lotto 1-2-3 dell'impianto, nelle giornate del 16 e 17 giugno sono stati campionati 135 punti. La superficie totale interessata dai campionamenti è pari a circa 84,890 m<sup>2</sup>.

Come emerge dall'analisi statistica dei flussi di CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> (Tabella 2.20) nella maggior parte dei punti campionati su questo modulo i flussi sono inferiori al limite di rilevabilità strumentale ad eccezione di due

punti in corrispondenza dei quali venivano rilevati flussi elevati (I229 e I320 rispettivamente pari a 30.99 e 33.97 mol $\text{CH}_4/\text{m}^2\text{giorno}$ , e a 52.87 e 35.50 mol $\text{CO}_2/\text{m}^2\text{giorno}$ ). I flussi medi rilevati per questo modulo sono pari a 0.58 mol $\text{CH}_4/\text{m}^2\text{giorno}$  e 1.66 mol $\text{CO}_2/\text{m}^2\text{giorno}$ .

Tabella 2.20: Parametri statistici delle popolazioni, L3

	Flussi $\text{CH}_4$ [mol $\text{CH}_4/\text{m}^2\text{giorno}$ ]	Ln Flussi $\text{CH}_4$	Flussi $\text{CO}_2$ [mol $\text{CO}_2/\text{m}^2\text{giorno}$ ]	Ln Flussi $\text{CO}_2$
Media	0.58	-3.17	1.66	-1.35
Dev. Standard	3.94	1.19	5.97	1.86
N° campioni	135	135	135	135
Max	33.97	3.53	52.87	3.97
95esimo perc.le	0.79	-0.23	4.92	1.59
5to perc.le	0.03	-3.51	0.03	-3.51
Min	0.03	-3.51	0.03	-3.51
Err. Standard	0.05	-0.27	0.14	-0.12

Dall'analisi degli istogrammi dei flussi stimati (Figura 2.15) emerge che:

- quasi la totalità dei flussi di  $\text{CH}_4$  rilevati sono inferiori al limite di rilevabilità strumentale (circa il 92%) e solo in 3 punti i flussi rilevati sono superiori a 2 mol $\text{CH}_4/\text{m}^2\text{giorno}$ ;
- su 135 misure di flusso di  $\text{CO}_2$  effettuate, 44 sono inferiori al limite di rilevabilità strumentale mentre la maggior parte (53%) sono comprese fra 0.03 e 2 mol $\text{CO}_2/\text{m}^2\text{giorno}$ .

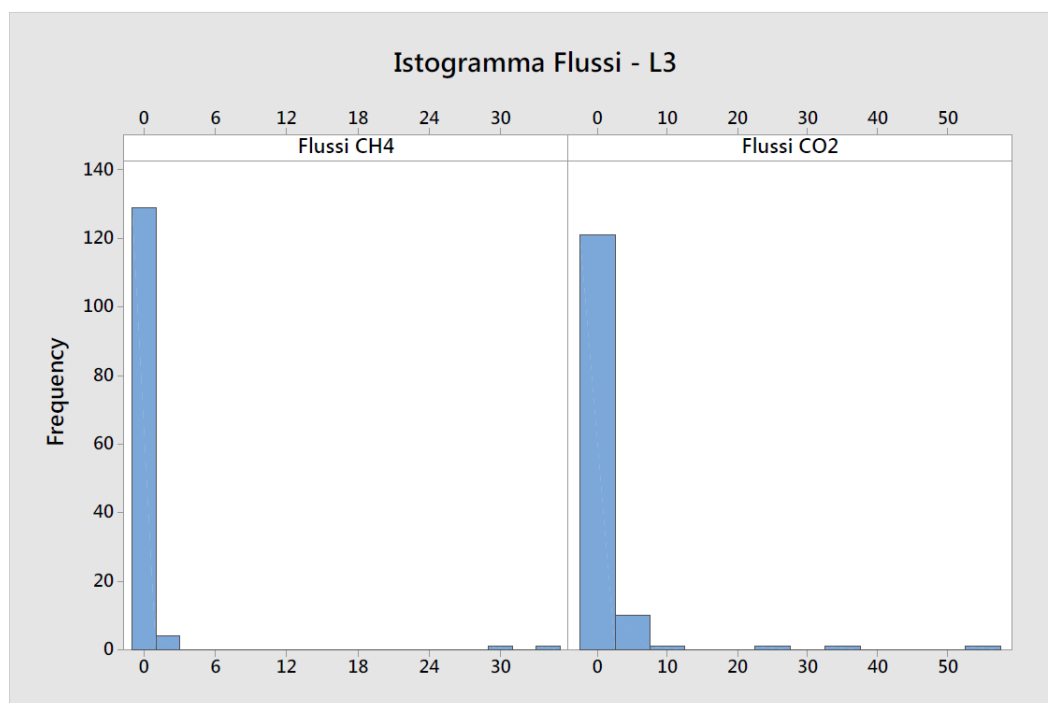


Figura 2.15: Istogramma delle popolazioni flussi di  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ , L3

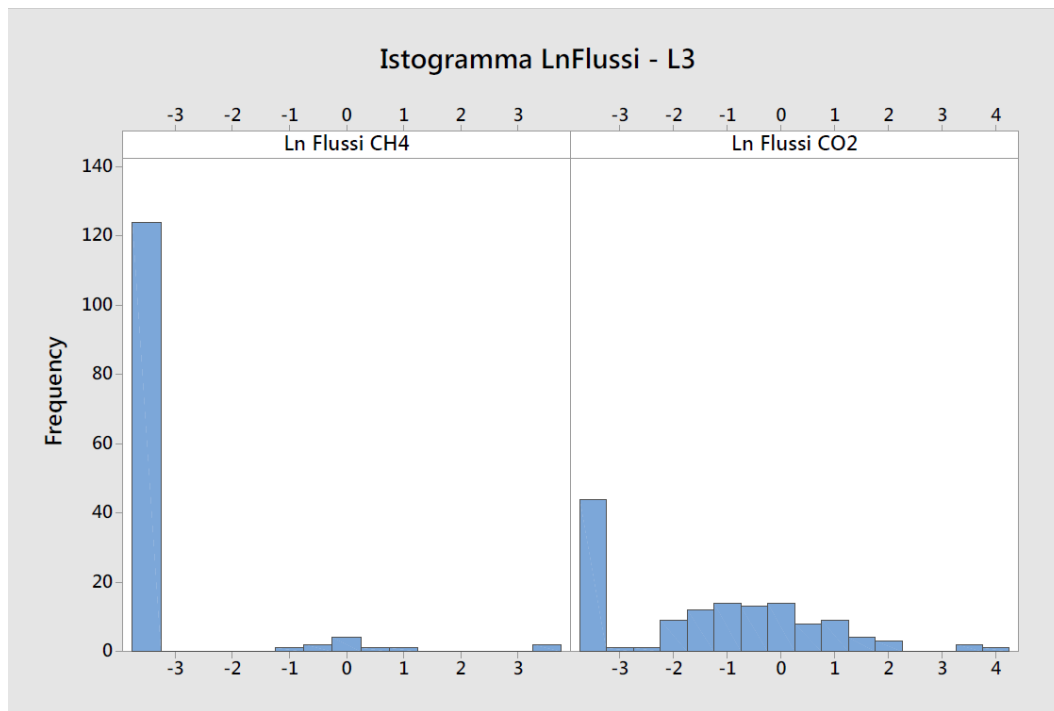


Figura 2.16: Istogramma delle popolazioni LnFlussi di  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ , L3

L'istogramma del logaritmo dei flussi di  $\text{CH}_4$  è costituito di fatto da una classe di accadimento più frequente costituita appunto dai flussi inferiori al limite di rilevabilità strumentale per cui risulta difficoltoso individuare una distribuzione parametrica definita, mentre per i flussi di  $\text{CO}_2$  è possibile individuare una distribuzione log-normale per la quale è possibile ipotizzare una bi-modalità (Figura 2.16).

Entrambe i set di dati relativi ai flussi di  $\text{CH}_4$  ed ai flussi di  $\text{CO}_2$  sono stati suddivisi, in corrispondenza dei punti di flesso della curva di probabilità cumulata del loro logaritmo, in tre popolazioni (Figura 2.17). Si sottolinea che le popolazioni dei flussi maggiori sono individuate dal sole tre misure per i flussi di  $\text{CH}_4$  e da quattro per il flussi di  $\text{CO}_2$ . Nonostante l'elevata incertezza che questa scelta comporterà nella stima del flusso emesso con l'analisi di Sinclair, questa è sembrata l'approssimazione più cautelativa per i set di dati misurati.

I box-plot costruiti considerando le misure appartenenti alla popolazione di flussi elevati (Figura 2.18) non permettono di individuare valori di outliers per i set di dati analizzati.

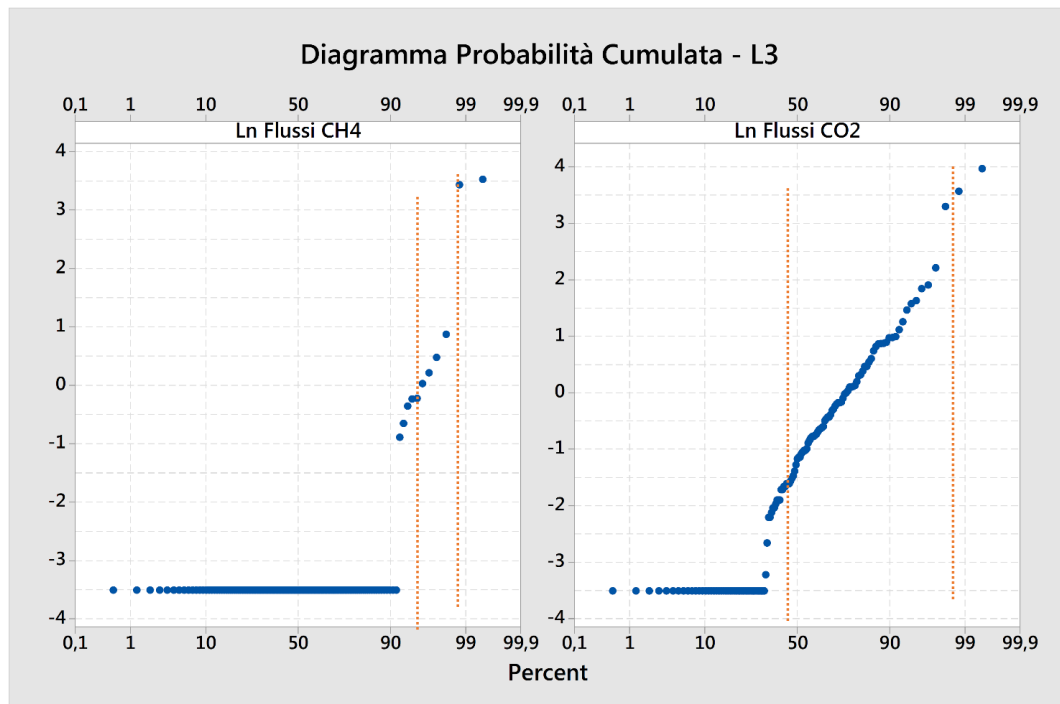


Figura 2.17: Curva della probabilità cumulata LnFlussi di  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  ed individuazione punti di flesso, Lotto - L3

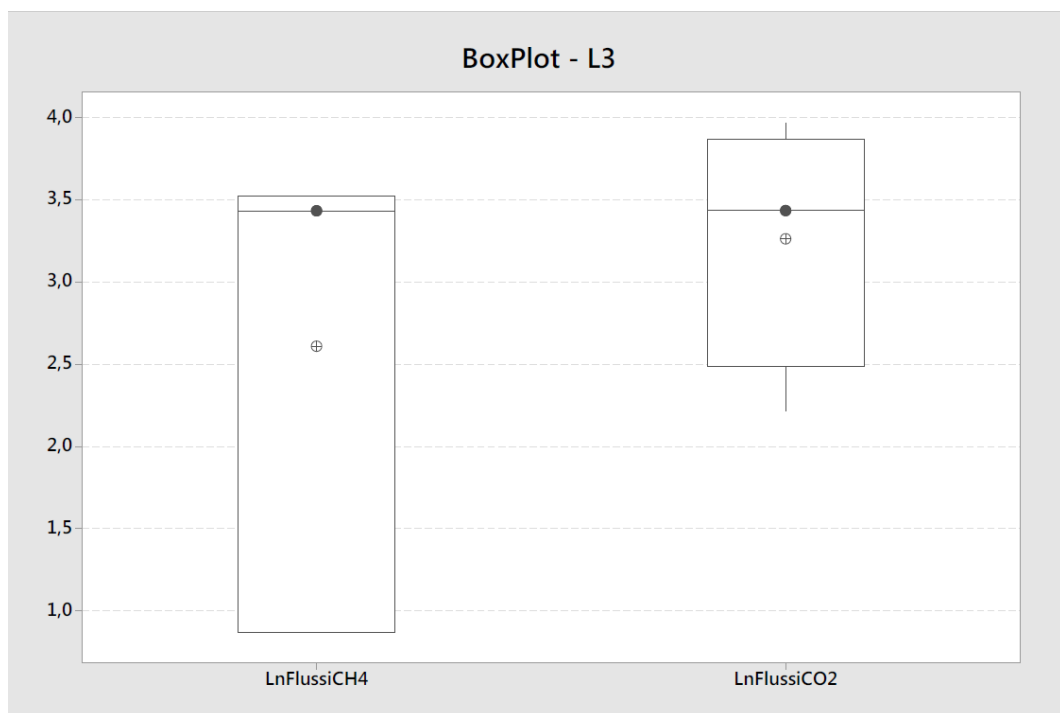


Figura 2.18: Box-plot per l'individuazione degli outliers, L3

Di seguito si riporta l'analisi di Sinclair finalizzata alla stima del flusso specifico di  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  emesso dalla copertura del lotto 3.

Osservando gli indicatori riportati in Figura 2.19, le tre popolazioni individuate per i flussi di  $\text{CH}_4$  rappresentano una buona approssimazione per i valori di flusso medio bassi mentre non consentono una buona stima dei valori di flusso più elevati. Sulla base delle loro caratteristiche statistiche si stima quindi un

flusso specifico di CH<sub>4</sub> pari a 0.89 NICH<sub>4</sub>/m<sup>2</sup>giorno con un limite inferiore di 0.34 NICH<sub>4</sub>/m<sup>2</sup>giorno ed un limite superiore di 50.63 NICH<sub>4</sub>/m<sup>2</sup>giorno dovuto, come sottolineato precedentemente, al basso numero di misure che individua la popolazione dei flussi più alti (Tabella 2.21).

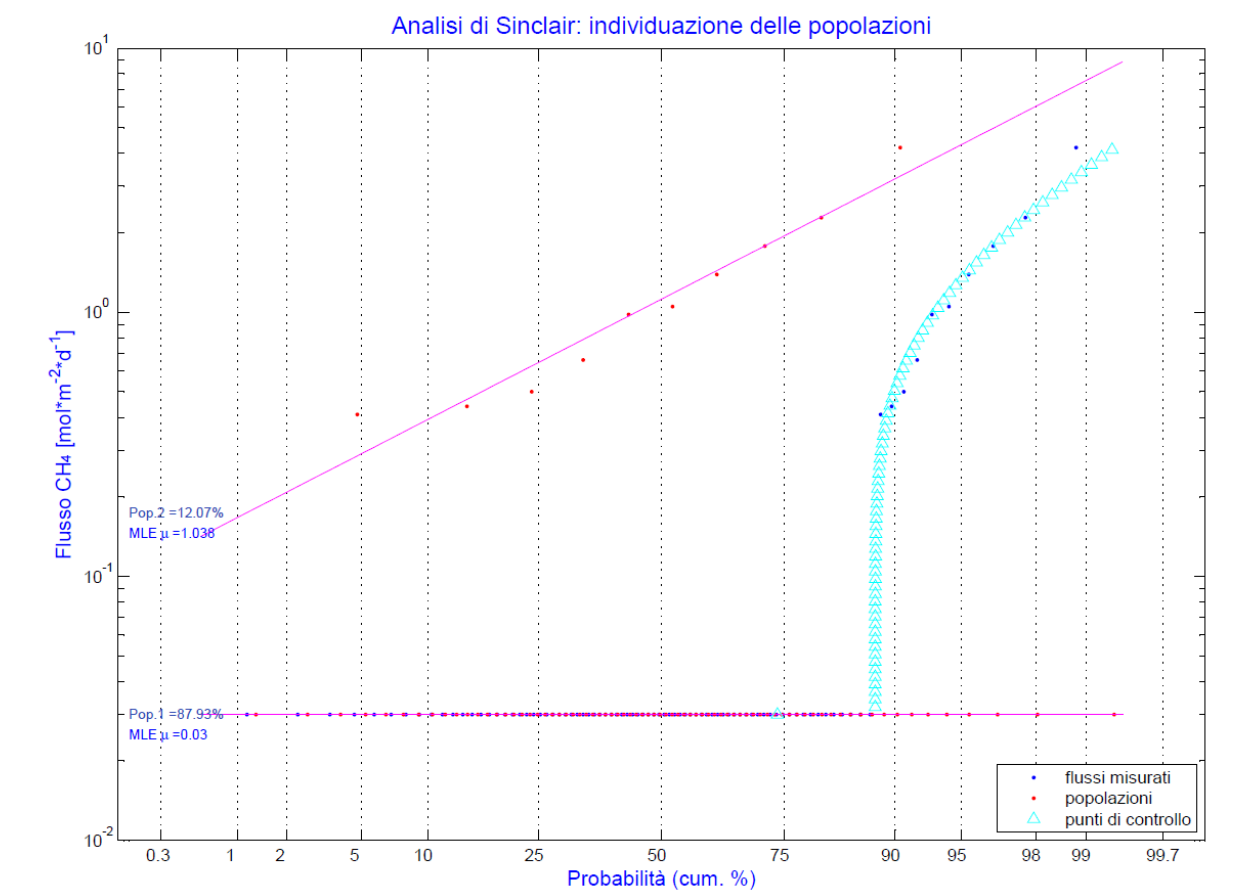


Figura 2.19: Analisi di Sinclair con validazione flussi di CH<sub>4</sub>, L3

Tabella 2.21: Parametri statistici delle popolazioni ottenute con l'analisi di Sinclair flussi di CH<sub>4</sub>, L3

Popolazione	Ampiezza	Media LnFlussi	Varianza LnFlussi	Limite superiore	Flusso Specifico	Limite inferiore
	%	[moliCH <sub>4</sub> /m <sup>2</sup> giorno]			[NICH <sub>4</sub> /m <sup>2</sup> h]	
Pop. 1	92	-3.51	0.00	0.03	0.03	0.03
Pop. 2	6	-0.21	0.20	0.08	0.04	0.05
Pop. 3	3	2.61	2.27	20.24	0.33	0.14
Tot - L3				20.34	0.40	0.22

Le popolazioni individuate per i dati relativi ai flussi di CO<sub>2</sub> sono una buona approssimazione del set di dati, come si può osservare dall'andamento dei punti di controllo in Figura 2.20.

Il flusso specifico di CO<sub>2</sub> emesso dalla copertura del lotto, sulla base delle analisi statistiche effettuate, è pari a 1.19 NICO<sub>2</sub>/m<sup>2</sup>h con un intervallo di confidenza al 95% compreso fra 4.69 e 1.14 NICO<sub>2</sub>/m<sup>2</sup>h (Tabella 2.22).

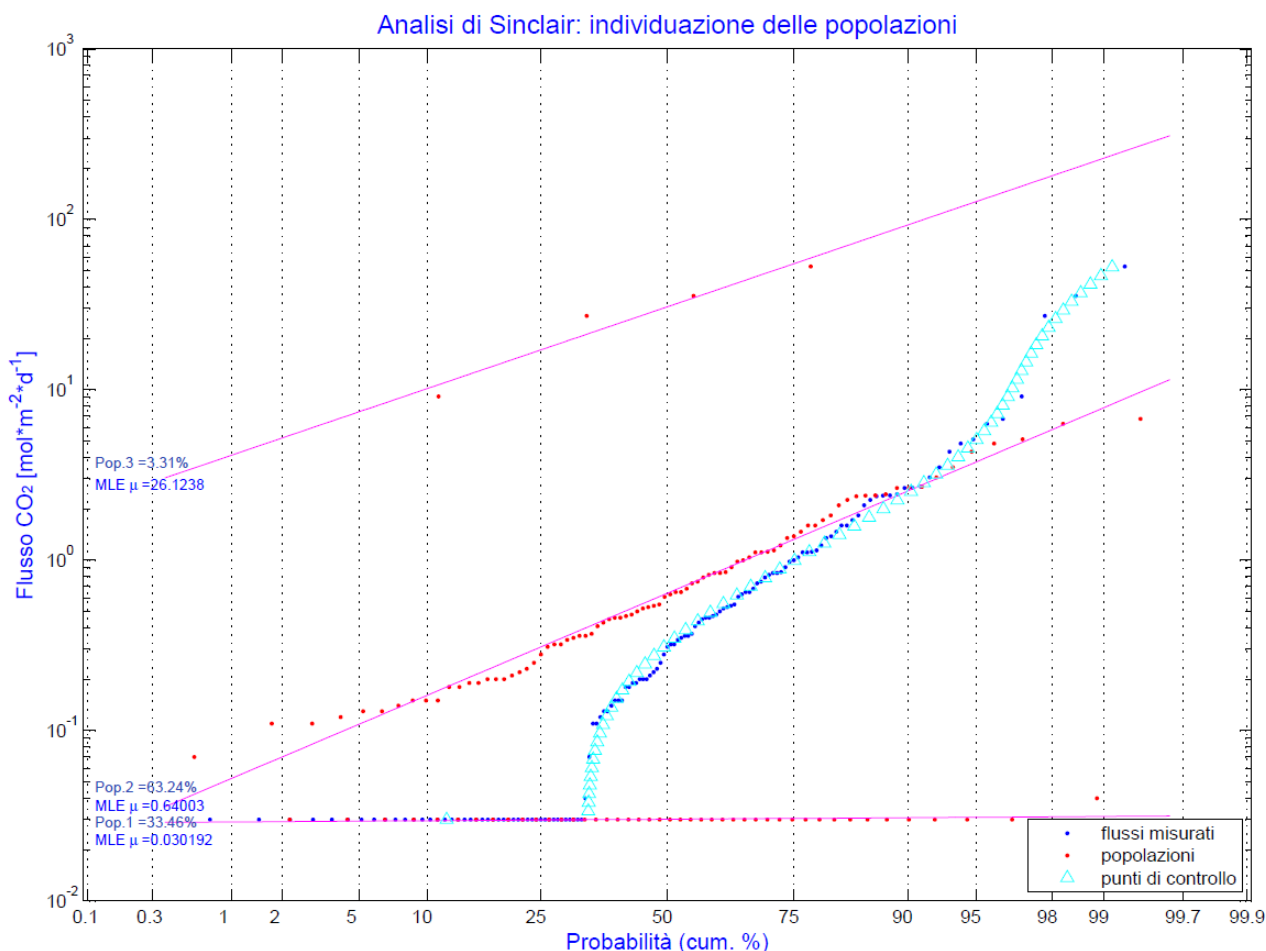


Figura 2.20: Analisi di Sinclair con validazione flussi di CO<sub>2</sub>, L3

Tabella 2.22: Parametri statistici delle popolazioni ottenute con l'analisi di Sinclair flussi di CO<sub>2</sub>, L3

Popolazione	Ampiezza	Media LnFlussi	Varianza LnFlussi	Limite superiore	Flusso Specifico	Limite inferiore
	%	[molCO <sub>2</sub> /m <sup>2</sup> giorno]			[NICO <sub>2</sub> /m <sup>2</sup> h]	
Pop. 1	33	-3.50	0.00	0.01	0.01	0.01
Pop. 2	63	-0.45	1.17	0.51	0.38	0.30
Pop. 3	3	3.26	0.56	2.92	0.81	0.46
Tot - L3				3.44	1.19	0.77

#### Lotto 4 - L4

Le attività di monitoraggio svolte nella giornata del 15 giugno 2015 hanno interessato l'intera area del lotto per una superficie di circa 51,400 m<sup>2</sup>, coperta da 86 punti di campionamento.

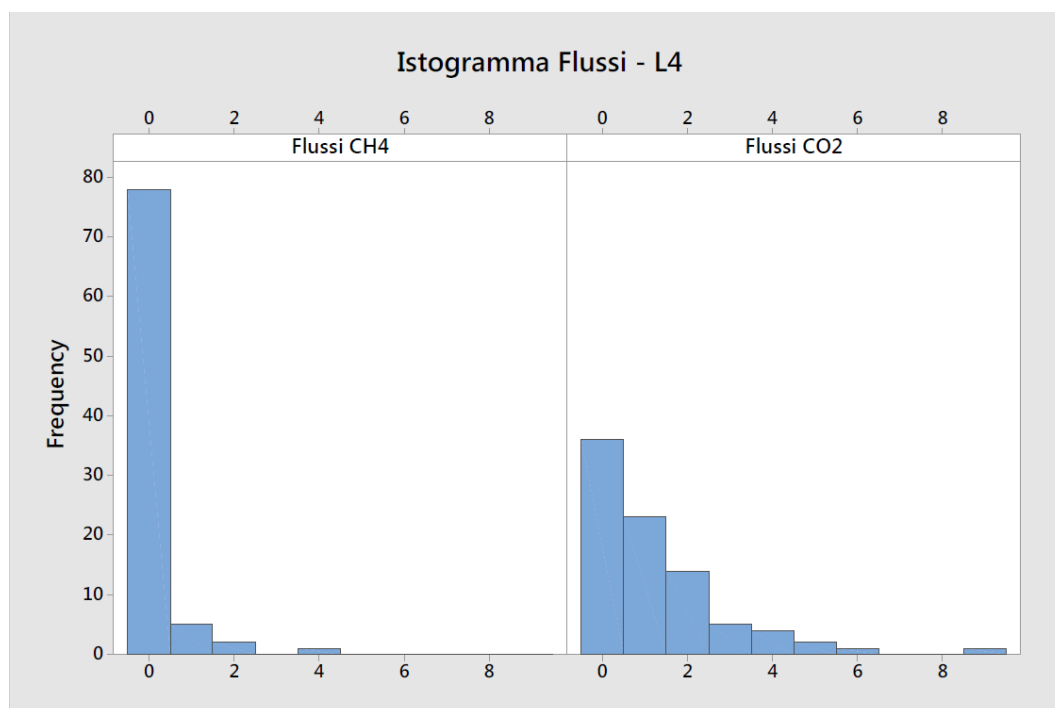
Dall'analisi dei parametri statistici delle popolazioni dati dei flussi risulta un flusso medio di CH<sub>4</sub> pari a 0.19 molCH<sub>4</sub>/m<sup>2</sup>giorno ed un flusso medio di CO<sub>2</sub> di 1.29 molCO<sub>2</sub>/m<sup>2</sup>giorno. Il flusso massimo di CH<sub>4</sub>, pari a 4.2 molCH<sub>4</sub>/m<sup>2</sup>giorno, è rilevato in corrispondenza del punto 1370 ed il flusso massimo di CO<sub>2</sub>, pari a 9.08 molCO<sub>2</sub>/m<sup>2</sup>giorno, è rilevato in corrispondenza del punto 1375.

Tabella 2.23: Parametri statistici delle popolazioni, L4

	Flussi CH <sub>4</sub> [moliCH <sub>4</sub> /m <sup>2</sup> giorno]	Ln Flussi CH <sub>4</sub>	Flussi CO <sub>2</sub> [moliCO <sub>2</sub> /m <sup>2</sup> giorno]	Ln Flussi CO <sub>2</sub>
Media	0.19	-3.09	1.29	-0.48
Dev. Standard	0.58	1.17	1.56	1.36
N° campioni	86	86	86	86
Max	4.20	1.44	9.08	2.21
95esimo perc.le	1.03	0.03	4.22	1.44
5to perc.le	0.03	-3.51	0.03	-3.51
Min	0.03	-3.51	0.03	-3.51
Err. Standard	0.02	-0.33	0.14	-0.05

Dall'analisi degli istogrammi riportati in Figura 2.21 emerge che:

- la maggior parte dei flussi di CH<sub>4</sub> stimati per questo lotto sono inferiori al limite di rilevabilità strumentale (76 misure sulle 86 effettuate). Relativamente alle altre misure otto risultano comprese fra il limite di rilevabilità strumentale e 2 moliCH<sub>4</sub>/m<sup>2</sup>giorno mentre due sono inferiori a 6 moliCH<sub>4</sub>/m<sup>2</sup>giorno;
- i flussi di CO<sub>2</sub> risultano più distribuiti nelle classi di frequenza considerate, ma una parte consistente delle misure (circa il 70%), è compresa fra 0.03 moliCO<sub>2</sub>/m<sup>2</sup>giorno e 2 moliCO<sub>2</sub>/m<sup>2</sup>giorno.

Figura 2.21: Istogramma delle popolazioni flussi di CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, L4

Osservando gli istogrammi dei logaritmi naturali dei flussi emessi (Figura 2.22) è possibile ipotizzare una distribuzione log-normale per i flussi di CO<sub>2</sub> mentre per i flussi di CH<sub>4</sub> l'attribuzione di una distribuzione parametrica è resa più difficile per l'elevata probabilità attribuita ai flussi prossimi al limite di rilevabilità strumentale.



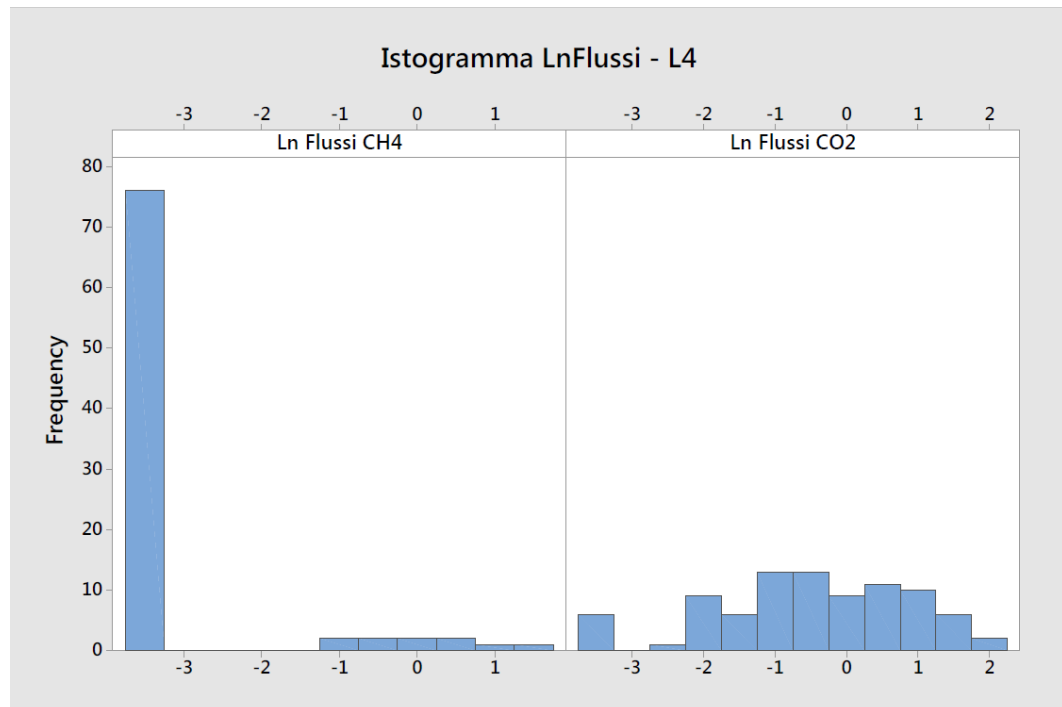


Figura 2.22: Istogramma delle popolazioni LnFlussi di  $CH_4$  e  $CO_2$ , L4

In Figura 2.23 si riporta la curva della probabilità cumulata sulla base della quale sono state individuate due popolazioni di dati per i flussi di  $CH_4$  e tre popolazioni per il flussi di  $CO_2$ . Dai diagrammi box-plot realizzati considerando le misure appartenenti alla popolazione dei flussi emissivi più alti (Figura 2.24) non si individuano valori di outliers per nessuna delle due popolazioni di dati.

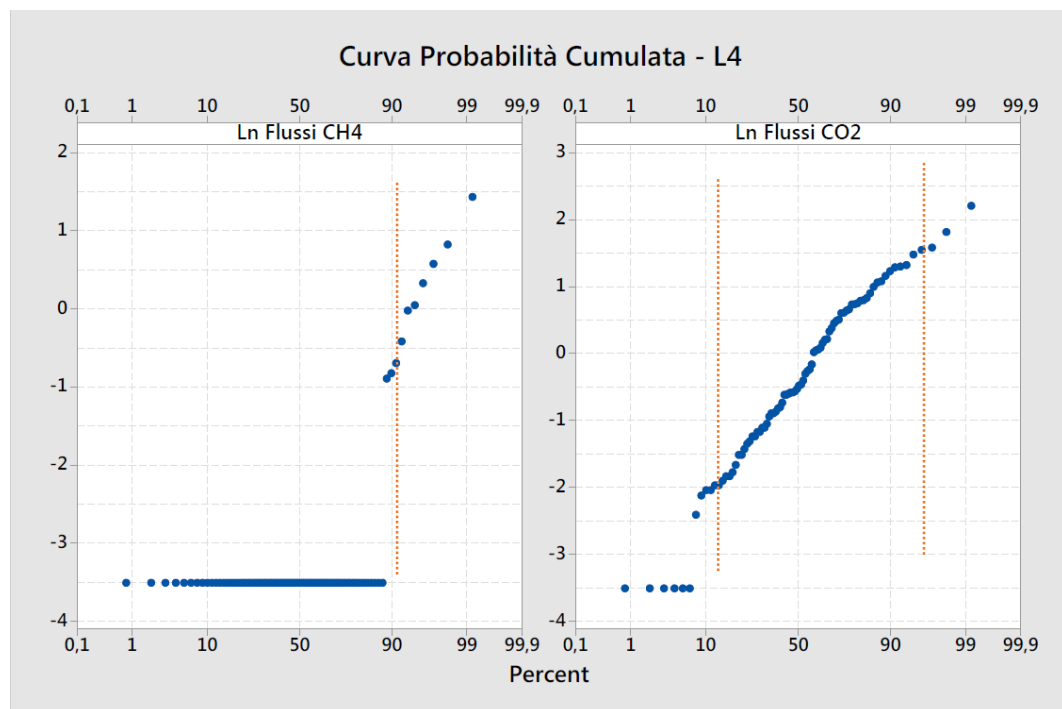


Figura 2.23: Curva della probabilità cumulata LnFlussi di  $CH_4$  e  $CO_2$  ed individuazione punti di flesso, L4

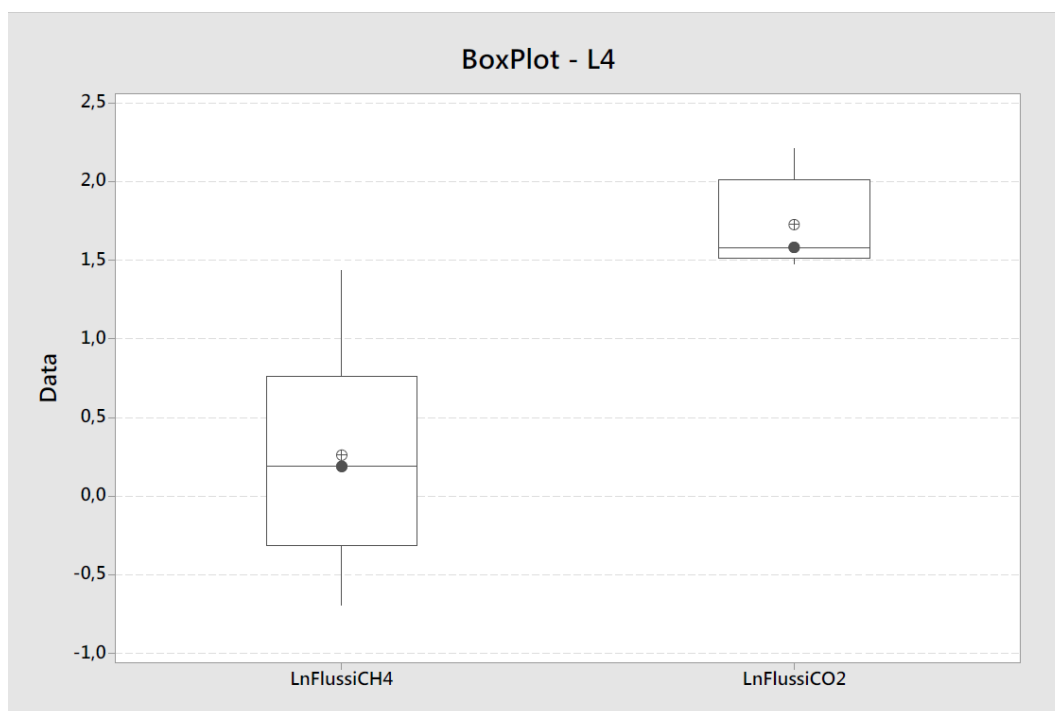


Figura 2.24: Box-plot per l'individuazione degli outliers, L4

Le popolazioni individuate sono state utilizzate per l'analisi di Sinclair e per la stima, attraverso le tabelle di Sichel, del flusso specifico di  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  emessi dalla copertura del lotto 4. I grafici di Figura 2.25 e Figura 2.26 riassumono la validazione delle divisioni effettuate sul set di dati iniziali, apprezzabile confrontando i punti che rappresentano i flussi misurati e i triangoli di validazione.

Osservando il grafico dell'analisi effettuata sui dati di flusso di  $\text{CH}_4$  si conclude che le due popolazioni individuate rappresentano una buona approssimazione dei dati misurati, in particolare per le misure appartenenti alla popolazione dei flussi bassi.

I dati statistici delle due popolazioni, riportati in Tabella 2.24, portano a stimare un flusso specifico di  $\text{CH}_4$  dal lotto 4 pari a  $0.14 \text{ NICH}_4/\text{m}^2\text{h}$  compreso fra un limite superiore ed inferiore al 95% di confidenza pari a 0.35 e  $0.13 \text{ NICH}_4/\text{m}^2\text{h}$ .

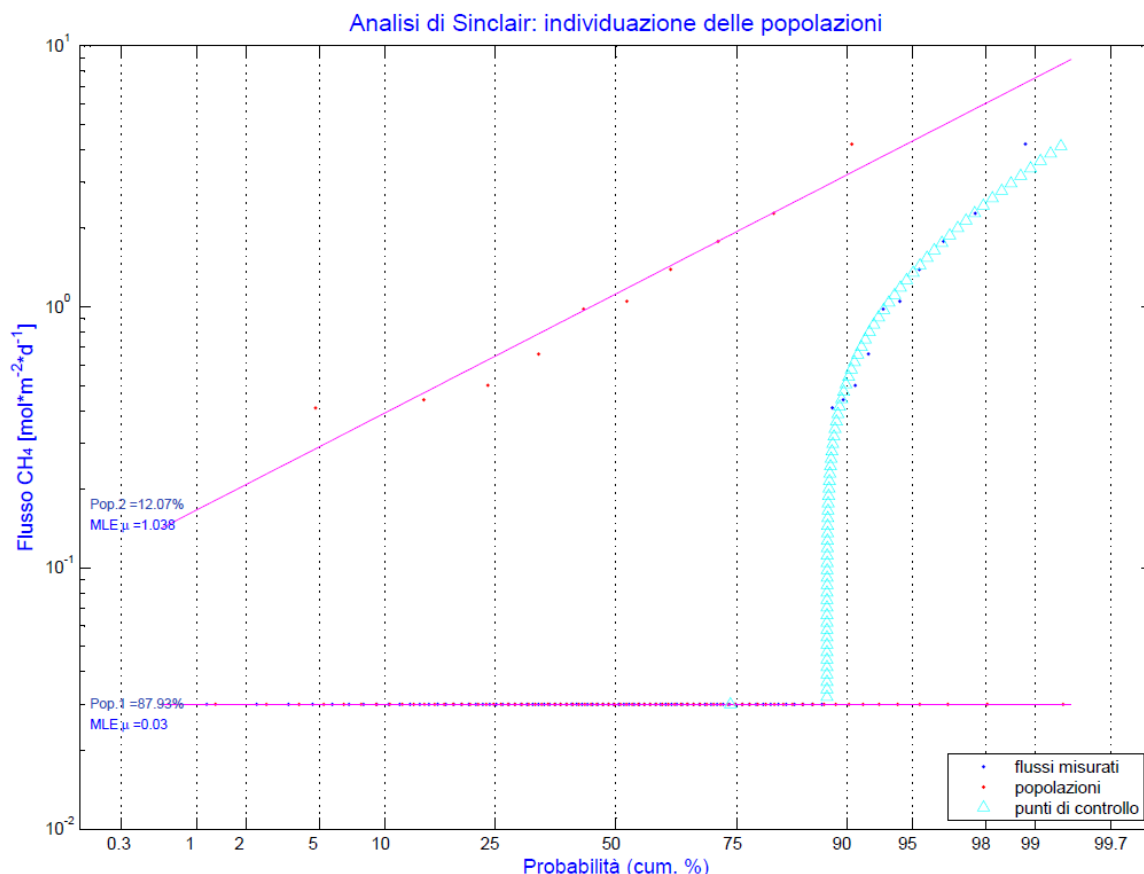


Figura 2.25: Analisi di Sinclair con validazione flussi di CH<sub>4</sub>, L4

Tabella 2.24: Parametri statistici delle popolazioni ottenute con l'analisi di Sinclair flussi di CH<sub>4</sub>, L4

Popolazione	Ampiezza	Media LnFlussi	Varianza LnFlussi	Limite superiore	Flusso Specifico	Limite inferiore
	%	[moliCH <sub>4</sub> /m <sup>2</sup> giorno]			[NICH <sub>4</sub> /m <sup>2</sup> h]	
Pop. 1	88	-3.51	0.00	0.03	0.02	0.02
Pop. 2	12	0.04	0.59	0.24	0.12	0.08
Tot - L4				0.27	0.14	0.10

Relativamente ai flussi di CO<sub>2</sub>, le tre popolazioni individuate rappresentano una buona approssimazione dei dati misurati relativamente alle popolazioni dei flussi medi e dei flussi alti. Meno convincente sembra invece l'approssimazione dei flussi bassi, probabilmente a causa del numero ridotto di misure considerate in questa popolazione.

L'analisi statistica delle tre popolazioni considerate, riportata in Tabella 2.25, consente di stimare un flusso di CO<sub>2</sub> pari a 0.89 NICO<sub>2</sub>/m<sup>2</sup>h compreso fra un limite superiore di validità della stima pari a 1.78 NICO<sub>2</sub>/m<sup>2</sup>h ed un limite inferiore di 0.72 NICO<sub>2</sub>/m<sup>2</sup>h.

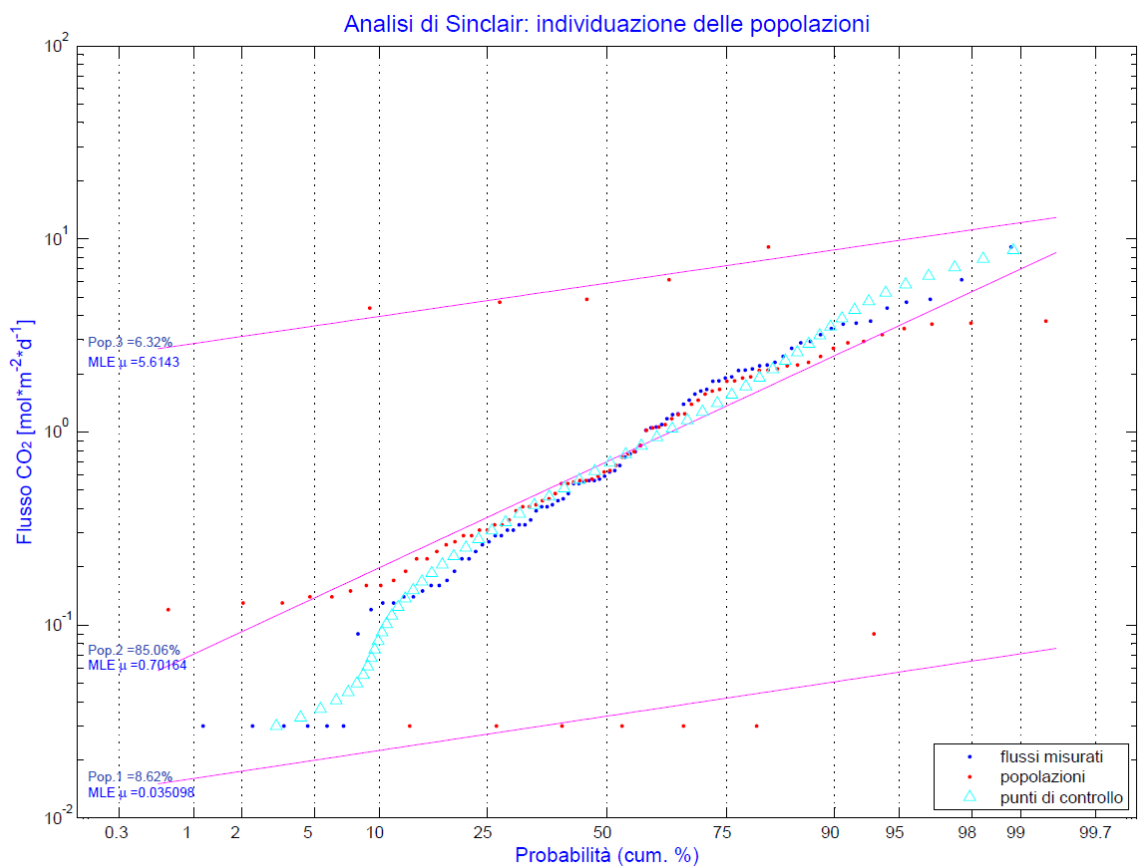


Figura 2.26: Analisi di Sinclair con validazione flussi di CO<sub>2</sub>, L4

Tabella 2.25: Parametri statistici delle popolazioni ottenute con l'analisi di Sinclair flussi di CO<sub>2</sub>, L4

Popolazione	Ampiezza	Media LnFlussi	Varianza LnFlussi	Limite superiore	Flusso Specifico	Limite inferiore
	%	[moliCO <sub>2</sub> /m <sup>2</sup> giorno]			[NICO <sub>2</sub> /m <sup>2</sup> h]	
Pop. 1	9	-3.35	0.17	0.00	0.00	0.00
Pop. 2	85	-0.35	1.01	0.74	0.56	0.45
Pop. 3	6	1.73	0.09	0.53	0.33	0.26
Tot - L4				1.27	0.89	0.72

**Lotto 5 - L5**

Il monitoraggio dei flussi emessi dal modulo è stato realizzato nella giornata del 16 giugno ed ha previsto il campionamento dei flussi in 46 punti (identificativi compresi fra 1439 a 1506) per un'area di indagine di circa 29,950 m<sup>2</sup>.

Come precedentemente riportato si ricorda che non è stato possibile eseguire le misure sui punti di campionamento che ricadevano in aree coperte dai teli in LDPE, utilizzati in questo lotto per la realizzazione della copertura (punti 1484, 1483 e 1482).

Con riferimento ai parametri statistici calcolati per i flussi stimati (Tabella 2.26) il valore massimo del flusso pari a 51.07 moliCH<sub>4</sub>/m<sup>2</sup>giorno e 49.5 moliCO<sub>2</sub>/m<sup>2</sup>giorno è rilevato in corrispondenza del punto 1465, punto che si colloca in un area di sovrapposizione fra il lotto 5 ed il lotto 6, lotto attualmente in coltivazione. È

probabile che questo punto, così come quelli immediatamente vicini, sia stato effettuato su un'area di sormonto di una coltivazione più recente rispetto ai rifiuti presenti sul resto del modulo. La media dei flussi di  $\text{CH}_4$  e di  $\text{CO}_2$  sono pari a  $2.22 \text{ molCH}_4/\text{m}^2\text{giorno}$  e  $3.10 \text{ molCO}_2/\text{m}^2\text{giorno}$ .

La maggior parte dei flussi di  $\text{CH}_4$  stimati (25 misure sulle 46 realizzate) sono inferiori al limite di rilevabilità strumentale mentre, delle rimanenti misure, circa il 30% risulta compresa fra il limite ed il valore di  $2 \text{ molCH}_4/\text{m}^2\text{giorno}$ . Relativamente ai flussi di  $\text{CO}_2$  si riporta invece che parte più rilevante delle misure è compresa fra  $0.03 \text{ molCO}_2/\text{m}^2\text{giorno}$  e  $2 \text{ molCH}_4/\text{m}^2\text{giorno}$  (Figura 2.27).

Dall'analisi degli istogrammi dei logaritmi naturali dei flussi riportati in Figura 2.28 è possibile supporre che i dati relativi ai flussi emessi siano parametrizzabili con due distribuzioni log-normali con carattere bimodale.

Tabella 2.26: Parametri statistici delle popolazioni, L5

	Flussi $\text{CH}_4$ [ $\text{molCH}_4/\text{m}^2\text{giorno}$ ]	Ln Flussi $\text{CH}_4$	Flussi $\text{CO}_2$ [ $\text{molCO}_2/\text{m}^2\text{giorno}$ ]	Ln Flussi $\text{CO}_2$
Media	2.22	-1.56	3.10	-0.53
Dev. Standard	7.62	2.26	8.66	1.91
N° campioni	46	46	46	46
Max	51.07	3.93	49.50	3.90
95esimo perc.le	7.61	2.00	6.84	1.92
5to perc.le	0.03	-3.51	0.03	-3.51
Min	0.03	-3.51	0.03	-3.51
Err. Standard	0.33	-0.23	0.46	-0.08

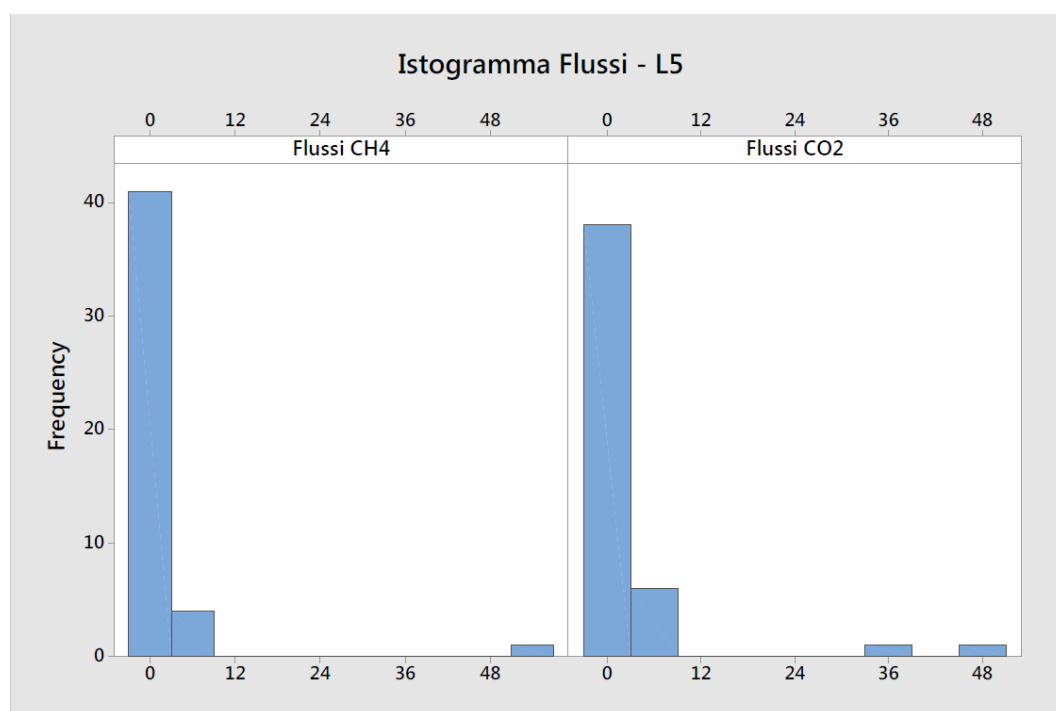


Figura 2.27: Istogramma delle popolazioni flussi di  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ , L5

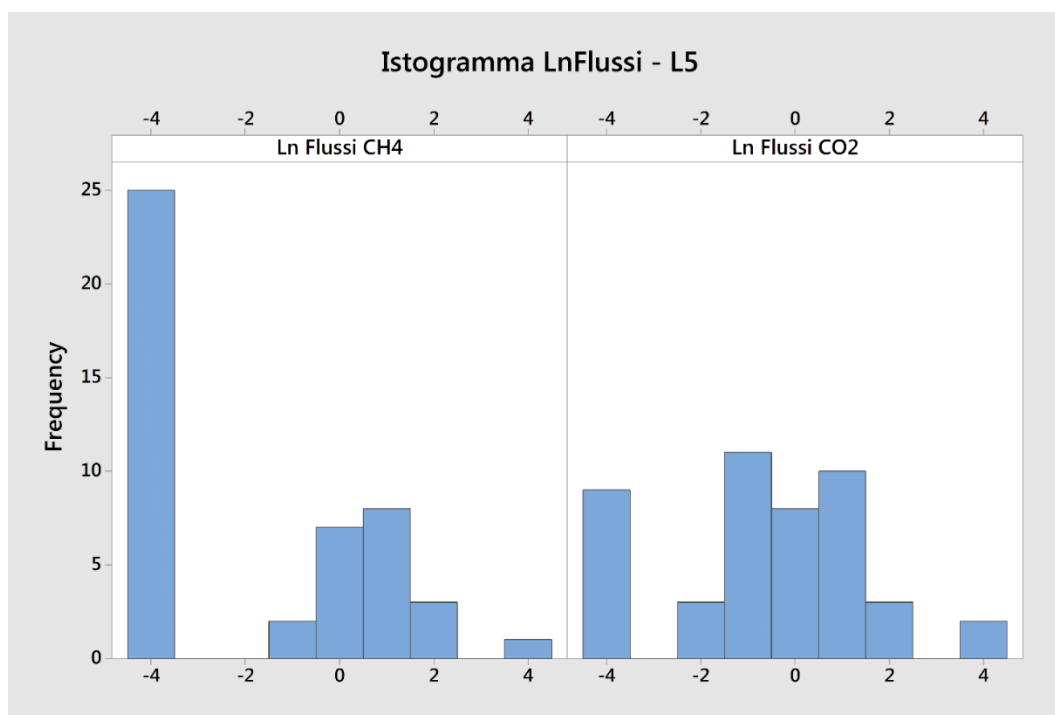


Figura 2.28: Istogramma delle popolazioni LnFlussi di  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ , L5

Le curve di probabilità cumulata riportate in Figura 2.29 mostrano, sia quella relativa ai flussi di  $\text{CH}_4$  che quella dei flussi di  $\text{CO}_2$ , due flessi che permettono di dividere i due set di dati in tre popolazioni. Si riporta però che popolazione caratterizzata dai flussi alti per entrambe i set di dati è costruita considerando un numero ridotto di misure. Come precedentemente osservato, questo comporterà una peggiore affidabilità delle stime statistiche successive. Per queste popolazioni quindi non si individuano outlier (Figura 2.30).

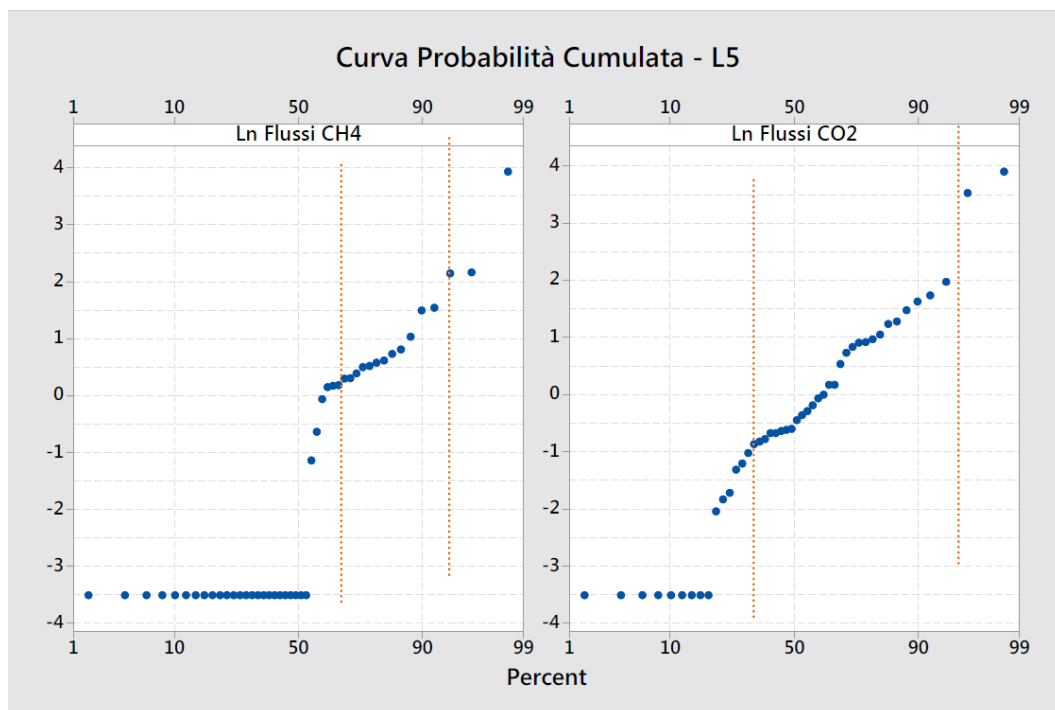


Figura 2.29: Curva della probabilità cumulata LnFlussi di  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  ed individuazione punti di flesso, L5

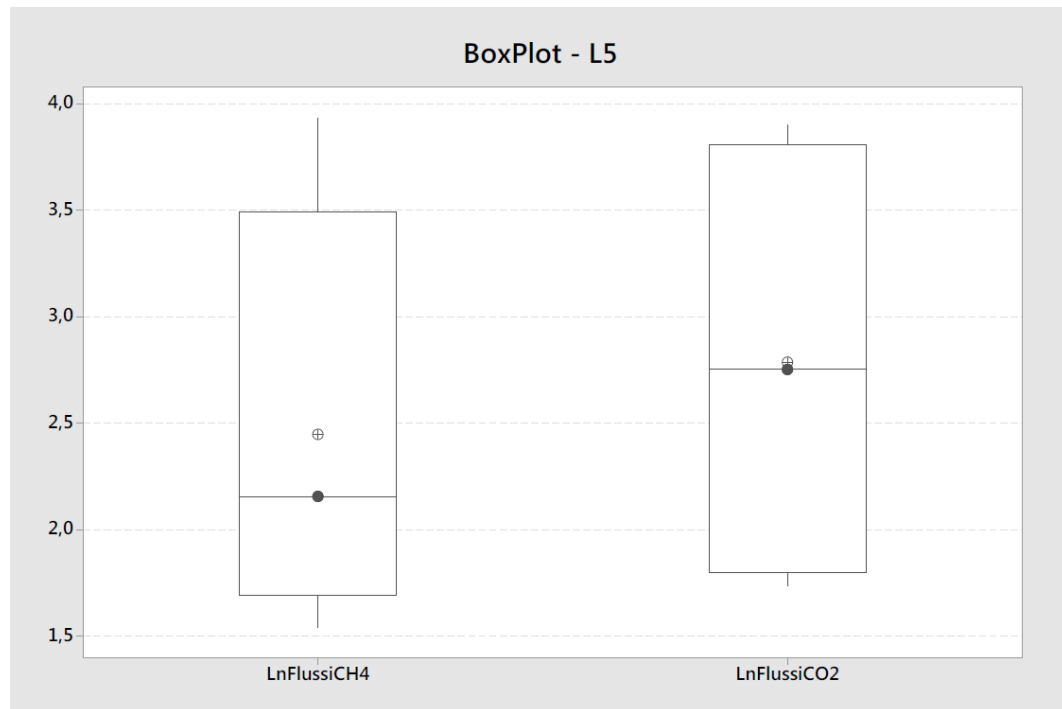


Figura 2.30: Box-plot per l'individuazione degli outliers, L5

Il diagramma di validazione dell'analisi di Sinclair effettuata per i flussi di  $\text{CH}_4$  conferma quanto prima osservato: le popolazioni caratterizzate da flussi bassi e medio bassi risultano una buona approssimazione dei misurati, meno buona è l'approssimazione della popolazione dei flussi alti (Figura 2.31).

È possibile leggere questo risultato anche dai parametri statistici delle popolazioni (Tabella 2.27), l'intervallo di stima della popolazione dei flussi alti (Pop.3) appare infatti piuttosto ampio. Il flusso specifico di  $\text{CH}_4$  stimato per il modulo L5 è pari a  $1.16 \text{ NICH}_4/\text{m}^2\text{h}$ .

Per i risultati dell'analisi di Sinclair effettuata sui flussi emissivi di  $\text{CO}_2$  si riportano le stesse evidenze riscontrate per i flussi di  $\text{CH}_4$ , ovvero una migliore approssimazione ottenuta sulle popolazioni caratteristiche dei flussi bassi e medi ed una peggiore approssimazione ottenuta dalla popolazione dei flussi alti (Figura 2.32).

Il flusso specifico di  $\text{CO}_2$  stimato per questo lotto è pari a  $2.29 \text{ NICO}_2/\text{m}^2\text{h}$ , con un limite superiore ed inferiore al 95 % di confidenza pari a 1.56 e  $1.13 \text{ NICO}_2/\text{m}^2\text{h}$ .

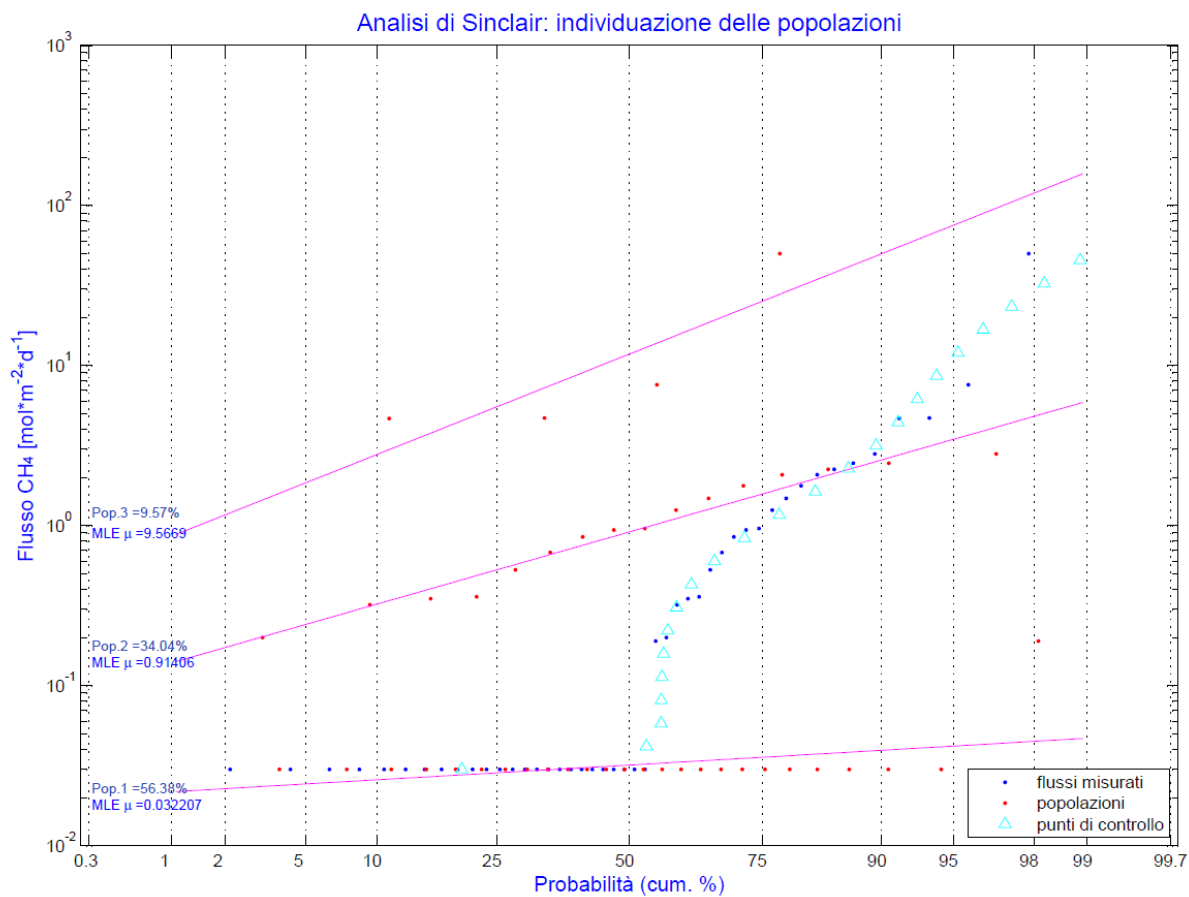


Figura 2.31: Analisi di Sinclair con validazione flussi di CH<sub>4</sub>, L5

Tabella 2.27: Parametri statistici delle popolazioni ottenute con l'analisi di Sinclair flussi di CH<sub>4</sub>, L5

Popolazione	Ampiezza	Media LnFlussi	Varianza LnFlussi	Limite superiore	Flusso Specifico	Limite inferiore
	%	[molCH <sub>4</sub> /m <sup>2</sup> giorno]			[NICH <sub>4</sub> /m <sup>2</sup> h]	
Pop. 1	56	-3.44	0.13	0.02	0.02	0.02
Pop. 2	34	-0.09	0.67	0.48	0.29	0.21
Pop. 3	10	2.26	1.27	9.11	0.86	0.34
Tot - L5				9.61	1.16	0.57



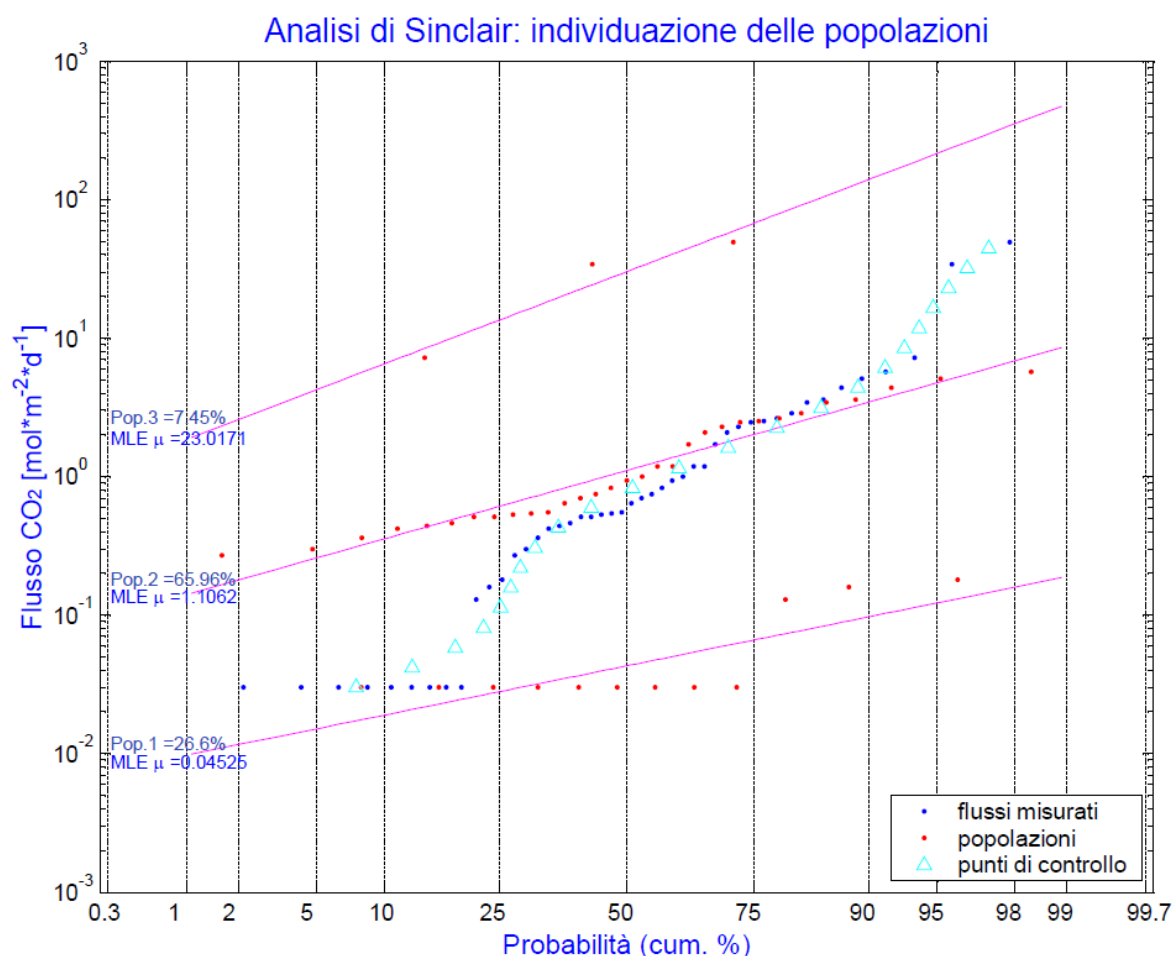


Figura 2.32: Analisi di Sinclair con validazione flussi di CO<sub>2</sub>, L5

Tabella 2.28: Parametri statistici delle popolazioni ottenute con l'analisi di Sinclair flussi di CO<sub>2</sub>, L5

Popolazione	Ampiezza	Media LnFlussi	Varianza LnFlussi	Limite superiore	Flusso Specifico	Limite inferiore
	%	[molCO <sub>2</sub> /m <sup>2</sup> giorno]			[NICO <sub>2</sub> /m <sup>2</sup> h]	
Pop. 1	27	-3.10	0.56	0.01	0.01	0.01
Pop. 2	66	0.10	0.82	1.08	0.68	0.51
Pop. 3	7	3.14	1.04	14.47	1.60	0.62
Tot - L5				15.56	2.29	1.13

### Lotto 6 - L6

Le attività di monitoraggio di questo modulo sono state svolte nella giornata del 18 giugno ed hanno previsto l'acquisizione di 93 misure. I campionamenti hanno interessato sia aree effettivamente ricadenti nel lotto 6 che zone di sormonto dei conferimenti sui moduli limitrofi (in particolare sul lotto 5 e lotto 4). Per ragioni di sicurezza non è stato possibile realizzare le misure nell'area dove si svolgevano le attività di conferimento (circa 13 punti di campionamento). Si sottolinea che, anche se la zona di abbancamento rifiuti non è stata direttamente oggetto dei rilievi, la sua area (circa 8,000 m<sup>2</sup>) è stata considerata nei calcoli per la stima del flusso emesso (si faccia riferimento al successivo paragrafo) considerando anche per questa zona il flusso specifico di CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> stimato di seguito.

Il flusso massimo di  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  rilevato per il modulo attualmente in fase di coltivazione è rispettivamente pari a 83.79  $\text{moliCH}_4/\text{m}^2\text{giorno}$  e 86.39  $\text{moliCO}_2/\text{m}^2\text{giorno}$ , misurato in corrispondenza del punto 1561. Il flusso medio dei due composti indagati è invece pari a 2.74  $\text{moliCH}_4/\text{m}^2\text{giorno}$  e 3.70  $\text{moliCO}_2/\text{m}^2\text{giorno}$  (Tabella 2.29).

Non ostante questo sia il valore di flusso massimo rilevato considerando tutte le misure effettuate sull'area di discarica, anche nel lotto 6 numerose misure sono inferiori al limite di rilevabilità strumentale. Come emerge dall'analisi degli istogrammi dei flussi (Figura 2.33) infatti su 96 misure realizzate per 51 i flussi di  $\text{CH}_4$  risultano inferiori al limite di rilevabilità strumentale mentre altre 27 misure sono comprese fra il limite ed un flusso di 2  $\text{moliCH}_4/\text{m}^2\text{giorno}$ . I flussi di  $\text{CO}_2$  sono invece per la maggior parte compresi fra il limite di rilevabilità strumentale e 2  $\text{moliCO}_2/\text{m}^2\text{giorno}$  (circa il 62% delle misure effettuate).

Tabella 2.29: Parametri statistici delle popolazioni, L6

	Flussi $\text{CH}_4$ [ $\text{moliCH}_4/\text{m}^2\text{giorno}$ ]	Ln Flussi $\text{CH}_4$	Flussi $\text{CO}_2$ [ $\text{moliCO}_2/\text{m}^2\text{giorno}$ ]	Ln Flussi $\text{CO}_2$
Media	2.74	-1.71	3.70	-0.14
Dev. Standard	10.45	2.24	10.76	1.75
N° campioni	93	93	93	93
Max	83.79	4.43	86.39	4.46
95esimo perc.le	10.13	2.31	11.64	2.45
5to perc.le	0.03	-3.51	0.03	-3.51
Min	0.03	-3.51	0.03	-3.51
Err. Standard	0.28	-0.18	0.38	-0.01

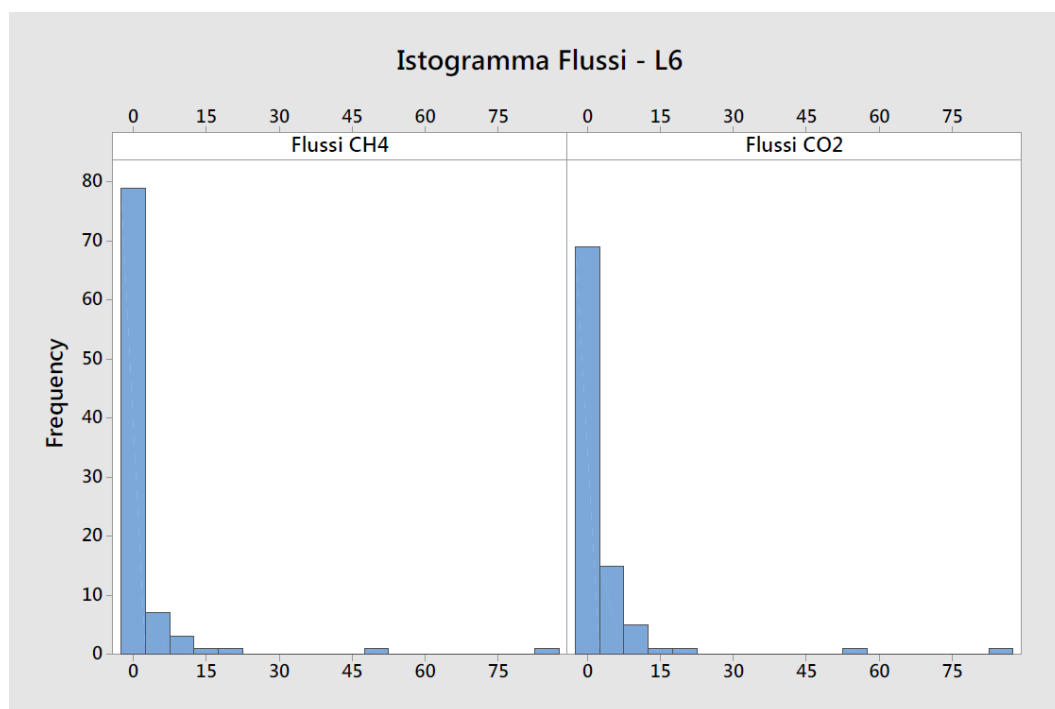


Figura 2.33: Istogramma delle popolazioni flussi di  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ , L6

Osservando l'istogramma del logaritmo dei dati di flusso è possibile ipotizzare che entrambe le popolazioni di dati siano correttamente parametrizzabili con una distribuzione parametrica di tipo log-normale multimodale (Figura 2.34). Le due curve di probabilità cumulata sono entrambe caratterizzate da due punti di flesso (Figura 2.35). Il set di dati relativo ai flussi di  $\text{CH}_4$  ed il set di dati relativo ai flussi di  $\text{CO}_2$  sono stati quindi suddivisi in tre popolazioni.

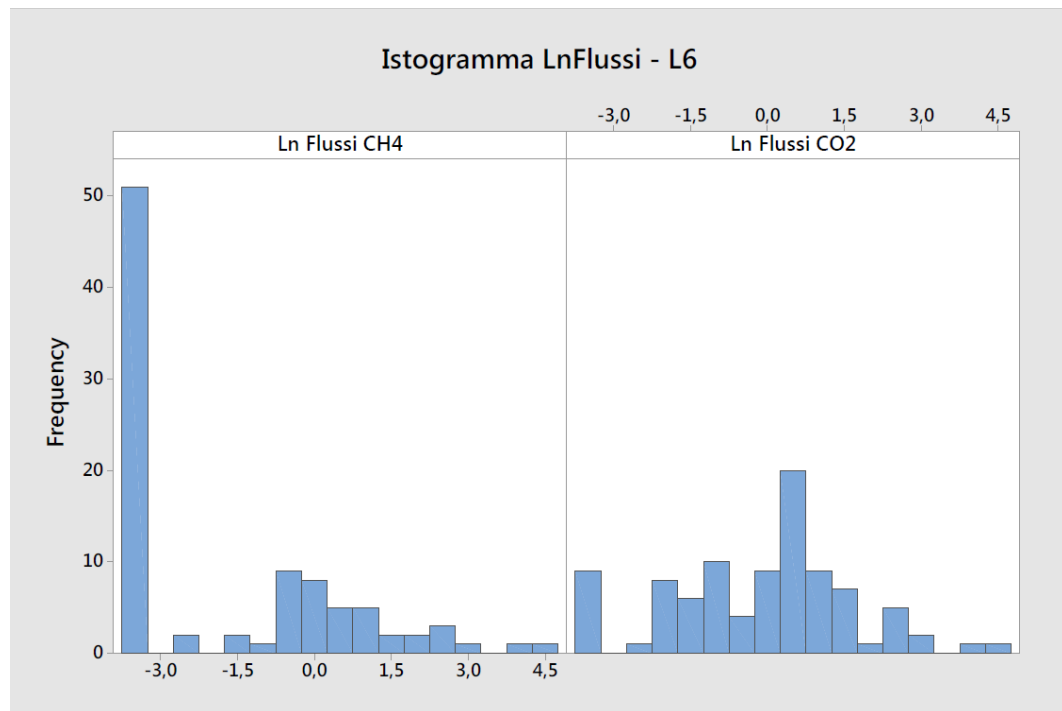


Figura 2.34: Istogramma delle popolazioni LnFlussi di  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ , L6

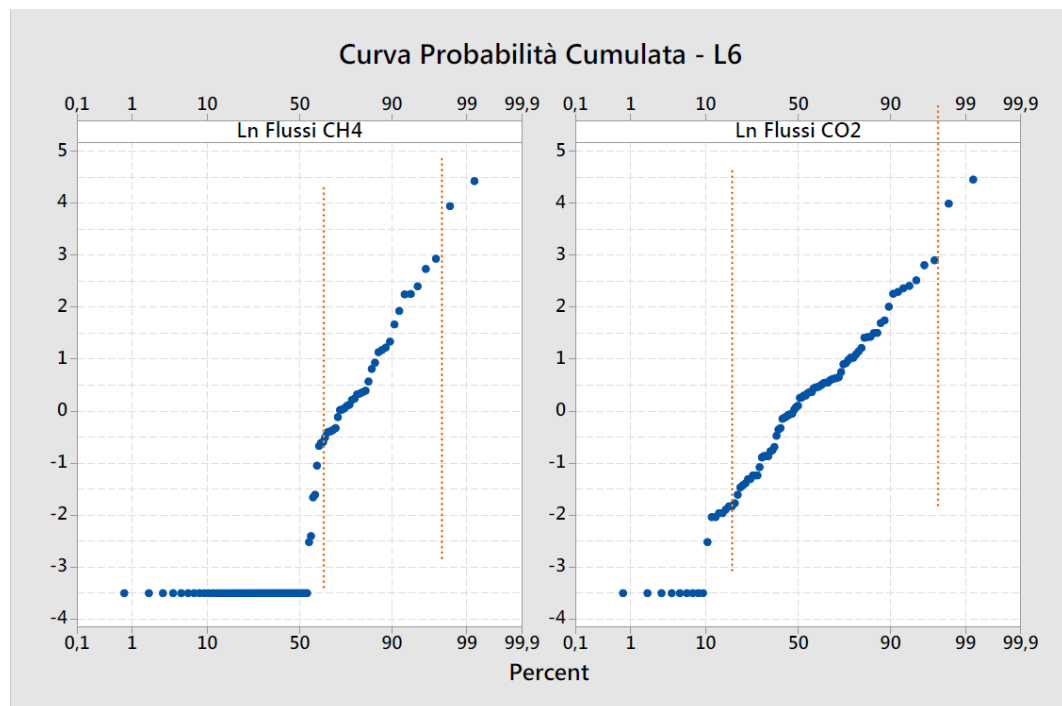


Figura 2.35: Curva della probabilità cumulata LnFlussi di  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  ed individuazione punti di flesso, L6

La costruzione dei diagrammi box-plot considerando le misure su cui sono state ricostruite le popolazioni dei flussi di CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> più elevati (Figura 2.36) permettono di escludere la presenza di outliers. Tutti i dati sono stati quindi considerati nella successiva trattazione statistica.

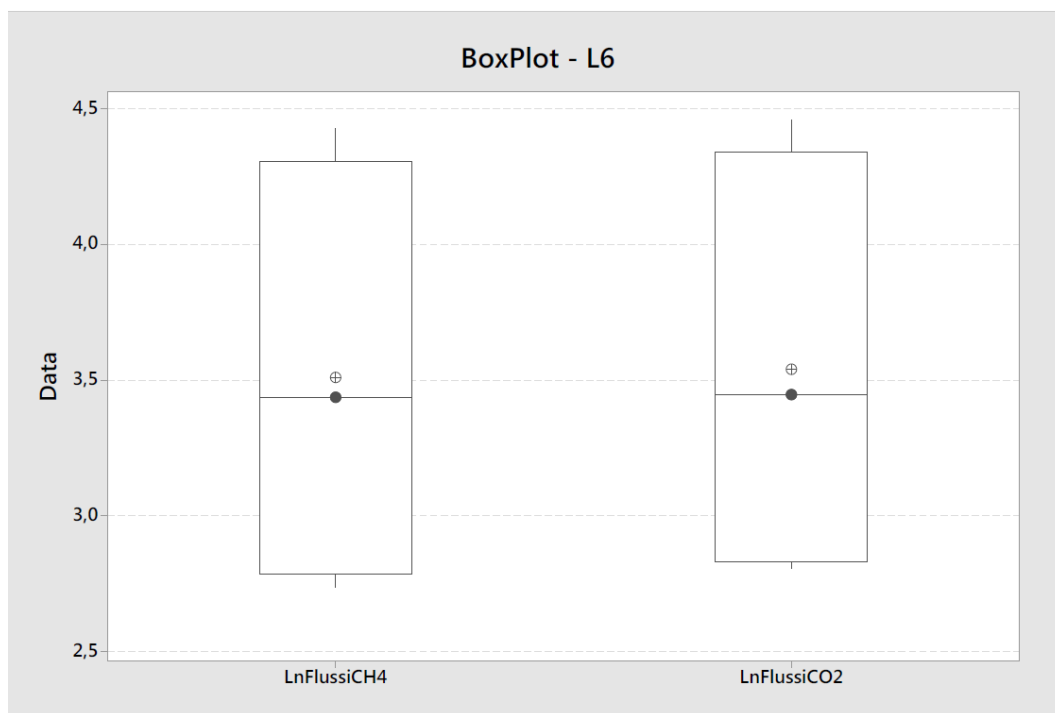


Figura 2.36: Box-plot per l'individuazione degli outliers, L6

Dalla procedura di validazione delle popolazioni individuate per il set di dati relativo ai flussi di CH<sub>4</sub> rilevati in corrispondenza del lotto 6 (Figura 2.37) emerge che la divisione effettuata rappresenta una buona approssimazione dei flussi misurati. L'analisi statistica delle popolazioni, attraverso gli stimatori di Sichel, permette di stimare un flusso specifico di CH<sub>4</sub> per questo modulo pari a 2 NICH<sub>4</sub>/m<sup>2</sup>h (Tabella 2.30).

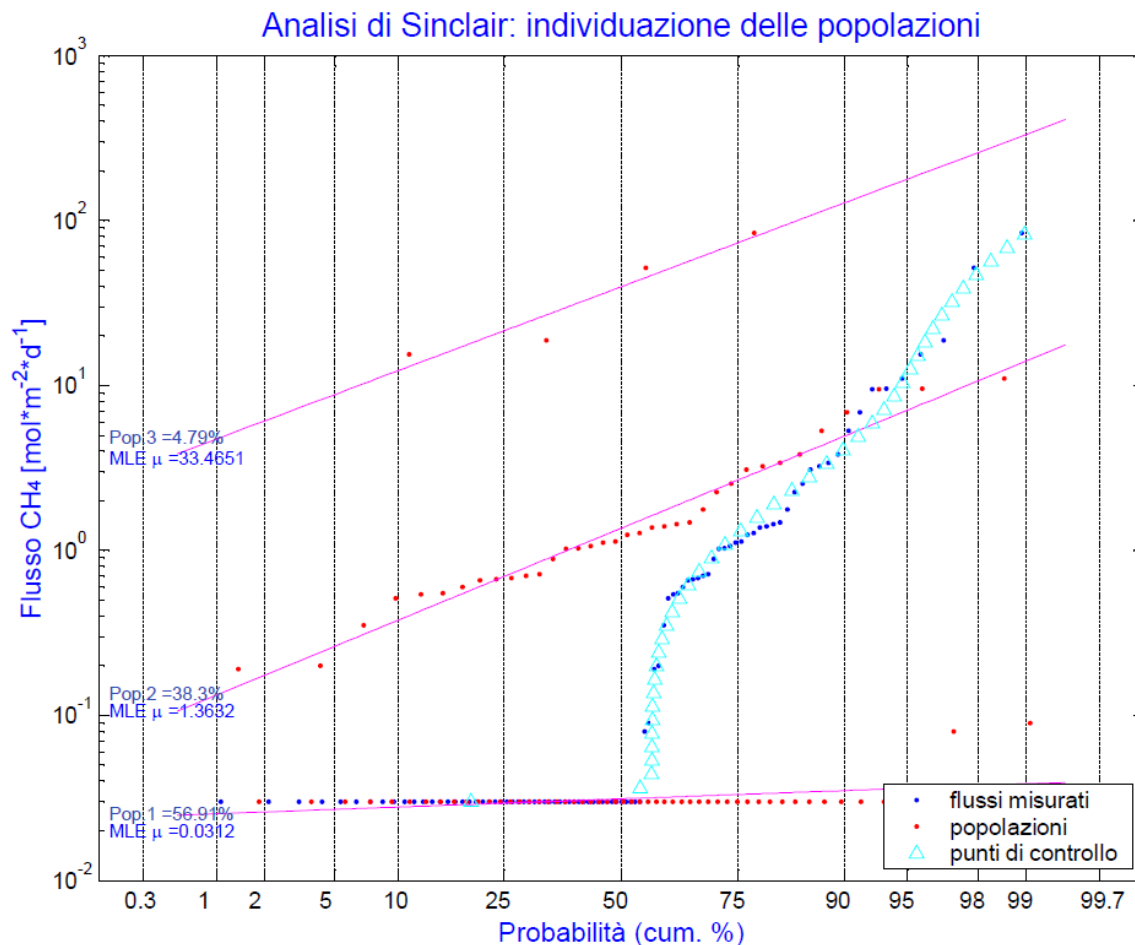


Figura 2.37: Analisi di Sinclair con validazione flussi di CH<sub>4</sub>, L6

Tabella 2.30: Parametri statistici delle popolazioni ottenute con l'analisi di Sinclair flussi di CH<sub>4</sub>, L6

Popolazione	Ampiezza	Media LnFlussi	Varianza LnFlussi	Limite superiore	Flusso Specifico	Limite inferiore
	%	[molCH <sub>4</sub> /m <sup>2</sup> giorno]			[NICH <sub>4</sub> /m <sup>2</sup> h]	
Pop. 1	57	-3.47	0.04	0.02	0.02	0.02
Pop. 2	38	0.31	1.03	0.61	0.49	0.41
Pop. 3	5	3.51	0.66	6.62	1.50	0.63
Tot - L6				7.25	2.00	1.06

Relativamente alle popolazioni dei dati relativi ai flussi di CO<sub>2</sub> le popolazioni individuate con l'analisi di Sinclair sono una buona approssimazione dei valori misurati in campo, come si osserva dai punti di controllo riportati in Figura 2.38. In esito alle elaborazioni statistiche effettuate è quindi possibile stimare un flusso specifico di CO<sub>2</sub> dalle coperture gestionali presenti nel lotto 6 pari a 2.40 NICO<sub>2</sub>/m<sup>2</sup>h (Tabella 2.31).

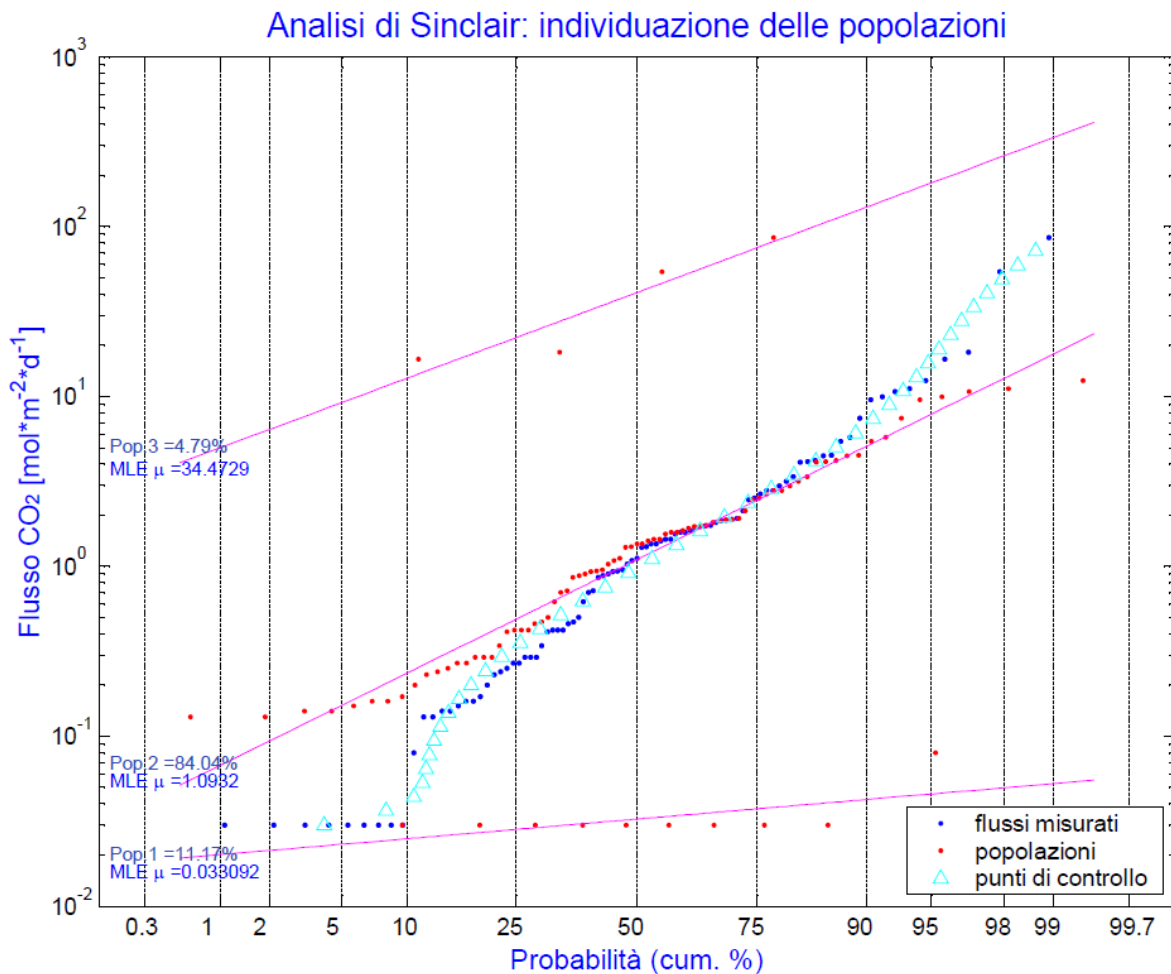


Figura 2.38: Analisi di Sinclair con validazione flussi di CO<sub>2</sub>, L6

Tabella 2.31: Parametri statistici delle popolazioni ottenute con l'analisi di Sinclair flussi di CO<sub>2</sub>, L6

Popolazione	Ampiezza	Media LnFlussi	Varianza LnFlussi	Limite superiore	Flusso Specifico	Limite inferiore
	%	[moliCO <sub>2</sub> /m <sup>2</sup> giorno]			[NICO <sub>2</sub> /m <sup>2</sup> h]	
Pop. 1	11	-3.41	0.10	-	-	-
Pop. 2	84	0.09	1.47	1.24	0.86	0.65
Pop. 3	5	3.54	0.66	6.93	1.54	0.79
Tot - L6				8.18	2.40	1.44

**Analisi dei flussi misurati esternamente all'area di discarica**

Come riportato in precedenza, nella giornata del 18 giugno venivano effettuate le misure di flusso nelle aree esterne al corpo di discarica.

Le misure di flusso di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> nei punti ricadenti nel buffer di prossimità precedentemente definito sono state fatte con l'obiettivo di accertare l'assenza, nelle zone limitrofe all'impianto, di condizioni che possano produrre rischi legati ad eventuali fughe di gas dai moduli di discarica. I flussi rilevati, misurati in 135 punti di campionamento, non vengono considerati successivamente per la quantificazione del flusso totale ma

vengono qui riportati al fine di fornire una indicazione qualitativa sul livello di gestione e suggerire possibili vie di intervento e ottimizzazione.

In Allegato 1 si riportano i valori dei flussi di CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> (in mol/m<sup>2</sup>giorno) rilevati ed il relativo coefficiente di correlazione della retta interpolatrice utilizzata per la loro stima.

Analogamente a quanto effettuato per il set di dati misurato internamente all'area di discarica, anche per i flussi rilevati esternamente sono stati calcolati i parametri statistici riportati in Tabella 2.32. La media dei flussi di CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> rilevati nelle aree esterne è pari a 0.17 molCH<sub>4</sub>/m<sup>2</sup>giorno e 0.52 molCO<sub>2</sub>/m<sup>2</sup>giorno. I massimi valori rilevati sono invece 4.89 molCH<sub>4</sub>/m<sup>2</sup>giorno e 3.75 molCO<sub>2</sub>/m<sup>2</sup>giorno, rilevati in corrispondenza dei punti E664 e E642 rispettivamente.

Tabella 2.32: Parametri statistici dei flussi esterni

	Flussi CH <sub>4</sub> [molCH <sub>4</sub> /m <sup>2</sup> giorno]	Ln Flussi CH <sub>4</sub>	Flussi CO <sub>2</sub> [molCO <sub>2</sub> /m <sup>2</sup> giorno]	Ln Flussi CO <sub>2</sub>
Media	0.17	-3.31	0.52	-1.52
Dev. Standard	0.71	0.93	0.63	1.50
N° campioni	135	135	135	135
Max	4.89	1.59	3.75	1.32
95esimo perc.le	0.03	-3.51	1.47	0.39
5to perc.le	0.03	-3.51	0.03	-3.51
Min	0.03	-3.51	0.03	-3.68
Err. Standard	0.01	-0.28	0.05	-0.13

Con riferimento agli istogrammi dei flussi riportati in Figura 2.39 si può evidenziare quanto segue:

- esternamente all'area di discarica i flussi di CH<sub>4</sub> misurati risultano per il 96% inferiori al limite di rilevabilità strumentale (pari a 0.03 molCH<sub>4</sub>/m<sup>2</sup>giorno);
- 6 delle misure effettuate risultano caratterizzate da flussi di CH<sub>4</sub> superiori al limite di rilevabilità strumentale, tali flussi risultano compresi fra 1.11 e 4.89 molCH<sub>4</sub>/m<sup>2</sup>giorno;
- la maggior parte dei flussi di CO<sub>2</sub> (81%) risultano inferiori al flusso di 1 moleCO<sub>2</sub>/m<sup>2</sup>giorno, considerabile come flusso emesso dalla normale respirazione del terreno.

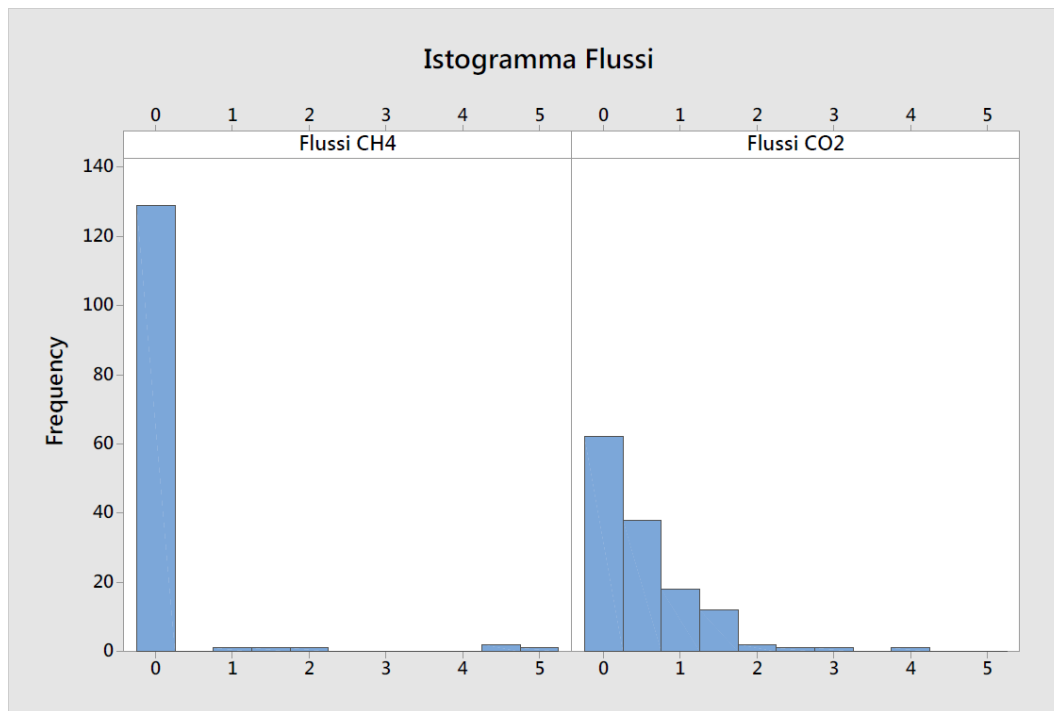


Figura 2.39: Istogramma delle popolazioni flussi di  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ , Punti esterni

Analizzando quanto verificato con i campionamenti delle aree esterne in merito alla presenza di alcuni flussi di  $\text{CH}_4$  maggiori del limite di rilevabilità strumentale, si sottolinea che i flussi rilevati possono essere considerati come fenomeni emissivi isolati. I flussi rilevati nei punti di campionamento limitrofi infatti risultano inferiori al limite di rilevabilità strumentale e non consentono quindi di ipotizzare delle direzioni emissive prevalenti. Si ripota inoltre che:

- è ragionevole supporre che i flussi rilevati in corrispondenza dei punti che si trovano lungo il perimetro Nord Ovest della sezione esaurita (E616, E610 e E595) potranno essere ridotti nel breve periodo massimizzando l'aspirazione dei dispositivi di estrazione del gas di scarica presenti in quell'area. Infatti, a causa della naturale diminuzione del tenore di  $\text{CH}_4$  nel gas estratto dai moduli in cui ormai risultano in esaurimento i fenomeni di degradazione della sostanza organica, è probabile che durante i campionamenti in corrispondenza della sezione esaurita l'aspirazione fosse stata parzializzata per mantenere alto il potere calorifico del gas di scarica estratto;
- I flussi che si sono verificati negli altri punti (E664 e E674) sono probabilmente dovuti alla vicinanza di questi ai moduli di scarica (anche di recente coltivazione come nel caso del punto E674), e l'assenza in queste aree di dispositivi di aspirazione del gas di scarica.

### ***Stima del flusso totale, valutazione del coefficiente di captazione e carte di isoflusso***

In Figura 2.40 e Figura 2.41 si riportano i cartogramma complessivi dei flussi stimati a partire dalle analisi delle concentrazioni di  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ . In Tabella 2.33 si riportano i parametri statistici calcolati considerando tutti i valori di flusso di  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  misurati sulle coperture nei punti di campionamento interni all'area di scarica.



La media dei flussi di  $\text{CH}_4$  rilevati è pari a  $1.01 \text{ molCH}_4/\text{m}^2\text{giorno}$  mentre il valore di massimo pari a  $83.79 \text{ molCH}_4/\text{m}^2\text{giorno}$  è stato rilevato in corrispondenza del punto I561, punto che appartiene al lotto 6 attualmente in fase di coltivazione.

Per la maggior parte delle misure effettuate (circa l'86%), i flussi di  $\text{CH}_4$  rilevati sono inferiori a valore di  $1 \text{ mole}/\text{m}^2\text{giorno}$  e di questi 386 misure risultano inferiori al limite di rilevabilità strumentale. Queste appartengono principalmente al lotto 3 (circa il 32%) e alla sezione esaurita (cica il 28%) anche se si ricorda che questi lotti sono quelli più estesi e sui quali, secondo la maglia di campionamento adottata, venivano effettuati un numero maggiore di misure. Normalizzando i numeri sopra riportati per il numero di campionamenti fatti su ciascun lotto si riporta che, anche in corrispondenza del lotto 4, l'incidenza dei flussi di  $\text{CH}_4$  risultati inferiori al limite di rilevabilità strumentale è piuttosto alta (90%). I flussi più elevati, come è possibile osservare dalla planimetria riportata in Figura 2.40, si sono verificati in corrispondenza del modulo in coltivazione e nelle zone di sormonto fra i recenti conferimenti e dei moduli più vecchi.

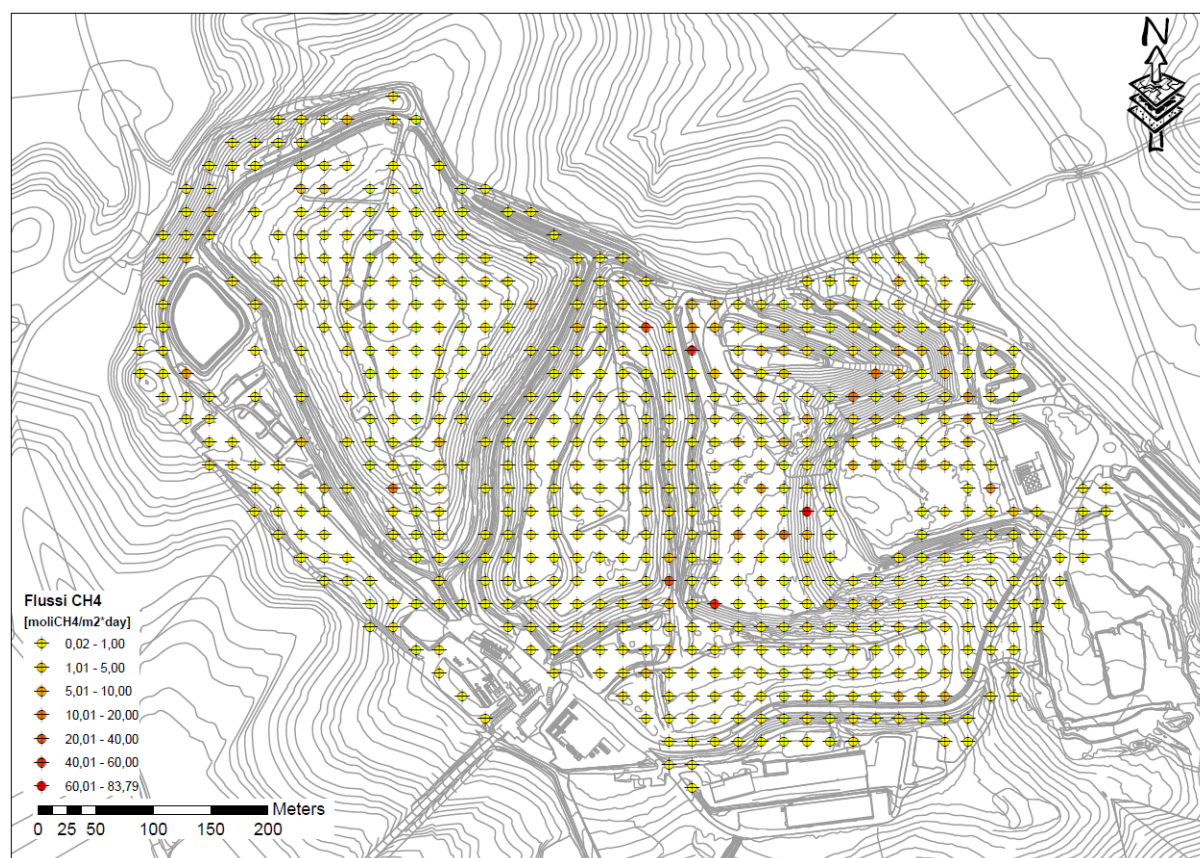


Figura 2.40: Cartogramma dei flussi di  $\text{CH}_4$  rilevati

Relativamente alle emissioni di  $\text{CO}_2$ , il valore medio dei flussi rilevati è pari a  $1.84 \text{ molCO}_2/\text{m}^2\text{giorno}$  mentre il flusso massimo di  $86.39 \text{ molCO}_2/\text{m}^2\text{giorno}$  viene rilevato sempre in corrispondenza del punto I561. In generale i valori di flusso di  $\text{CO}_2$  rilevati sono maggiori di quelli misurati per i flussi di  $\text{CH}_4$ , ed in particolare solo il 19% dei flussi di  $\text{CO}_2$  rilevati sono inferiori al limite di rilevabilità strumentale. La maggior parte delle misure effettuate (246 misure su 500) risultano comunque comprese fra  $0.03 \text{ molCO}_2/\text{m}^2\text{giorno}$  e  $1 \text{ moleCO}_2/\text{m}^2\text{giorno}$ . Analogamente a quanto osservato per i flussi di  $\text{CH}_4$ , i valori maggiori sono stati rilevati in corrispondenza del lotto in coltivazione ma anche sulle coperture dei lotti più vecchi (sezione esaurita e

lotto 3). Questo risultato è probabilmente indice della presenza di flore metanotrofiche attive in corrispondenza di questi lotti, responsabili della naturale ossidazione del metano all'interno delle coperture. Infatti, ad opera di questi microrganismi nelle coperture in cui sono presenti controgradienti di  $O_2$ , per la diffusione dell'aria dall'esterno, e di  $CH_4$ , prodotto dai fenomeni di degradazione dei rifiuti, il  $CH_4$  viene biologicamente ossidato a  $CO_2$ .

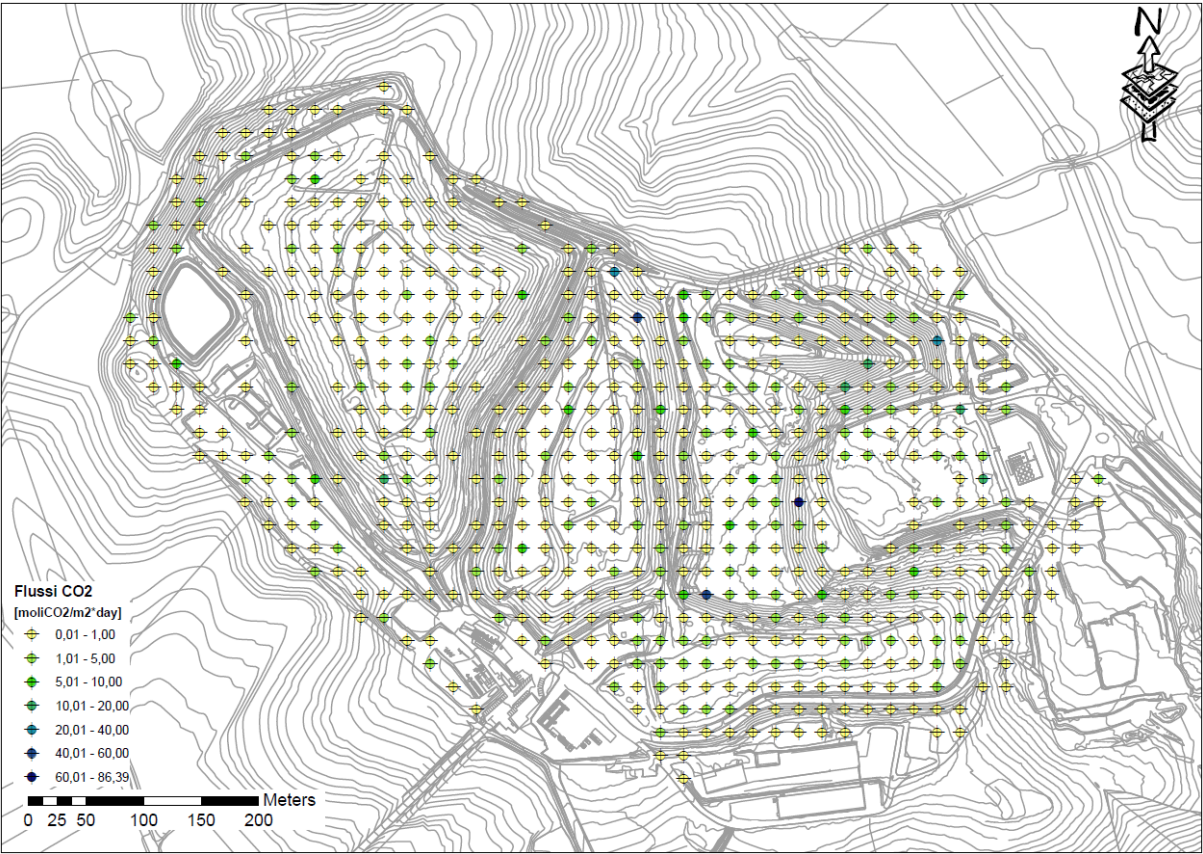


Figura 2.41: Cartogramma dei flussi di  $CO_2$  rilevati

Tabella 2.33: Parametri statistici delle popolazioni, campionamenti interni

	Flussi $CH_4$ [moli $CH_4$ /m <sup>2</sup> giorno]	Ln Flussi $CH_4$	Flussi $CO_2$ [moli $CO_2$ /m <sup>2</sup> giorno]	Ln Flussi $CO_2$
Media	1.01	-2.63	1.84	-0.94
Dev. Standard	5.58	1.73	6.33	1.74
N° campioni	500	500	500	500
Max	83.79	4.43	86.39	4.46
95esimo perc.le	3.11	1.13	5.74	1.75
5to perc.le	0.03	-3.51	0.03	-3.51
Min	0.03	-3.51	0.02	-3.72
Err. Standard	0.05	-0.12	0.08	-0.04

Al fine di ricostruire una distribuzione areale delle emissioni diffuse sulla base dei campionamenti effettuati fuori e dentro l'area di discarica, i dati sono stati utilizzati per un'interpolazione geostatistica.

A partire dai dati sperimentali del logaritmo naturale dei flussi di  $CH_4$  e  $CO_2$ , è stato ricostruito il modello matematico per la rappresentazione spaziale dei flussi sull'intera area dell'impianto. I modelli scelti sono

stati costruiti a partire dai dati sperimentali utilizzando modelli di tipo sferico (sill 0.97 - range 163 m e sill 0.67 - range 205 m) con effetto nugget (sill 2.17 per i flussi di  $\text{CH}_4$  e sill 2.58 per i flussi di  $\text{CO}_2$ ).

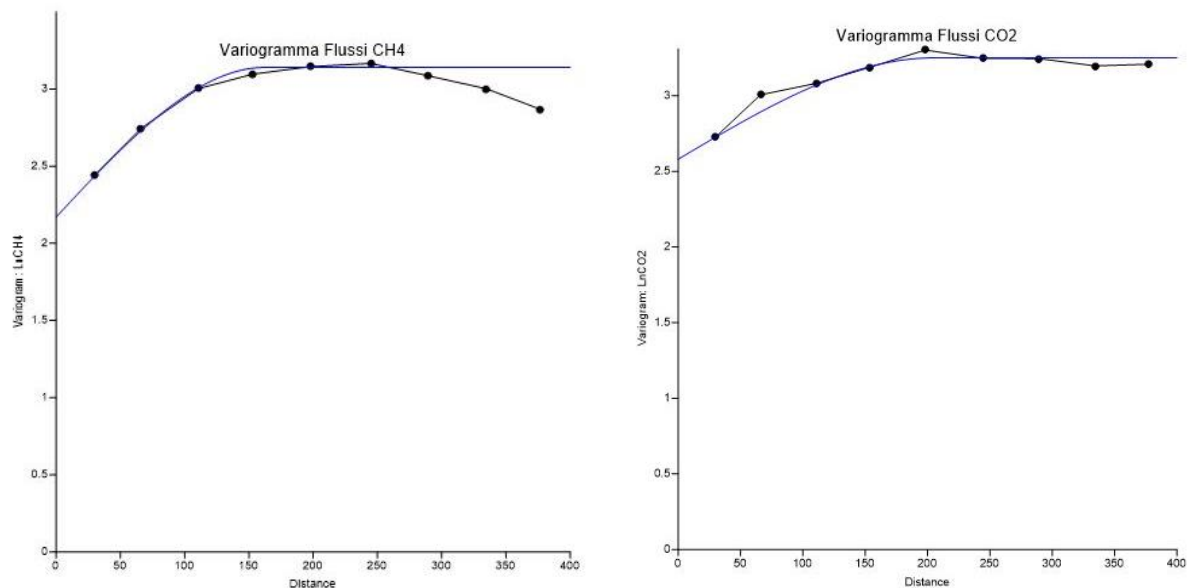


Figura 2.42: Variogramma del logaritmo naturale dei valori di flusso di  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  rilevati e modello matematico scelto (linea blu)

Le carte di isoflusso riportate in Figura 2.43 e Figura 2.44 sono state costruite utilizzando il modello kriging lognormale sulla base dei variogramma sopra presentato (Figura 2.42).

Dalle carte di isoflusso emerge sostanzialmente quanto evidenziato in precedenza dall'osservazione dei cartogramma: i flussi emissivi più significativi sono individuabili in corrispondenza dell'area di coltivazione (lotto 6) ed in particolare in corrispondenza delle aree di sormonto delle recenti coltivazioni sui moduli limitrofi come il lotto 5. Altri flussi emissivi rilevanti sono stati misurati in corrispondenza del lotto 3 su due punti di campionamento localizzabili sulla scarpata ovest del modulo ed in corrispondenza della sezione esaurita della discarica.



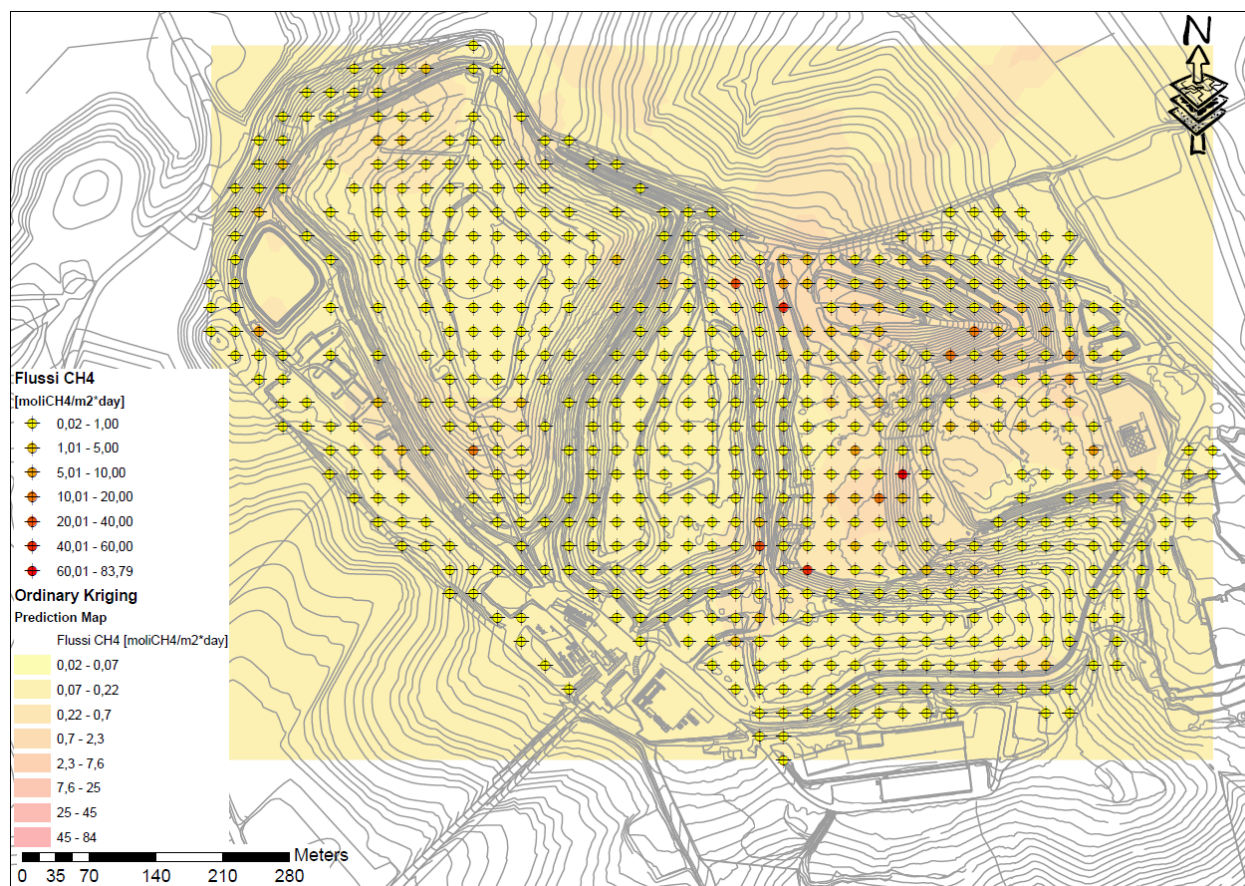


Figura 2.43: Carta di isoflusso, CH<sub>4</sub>

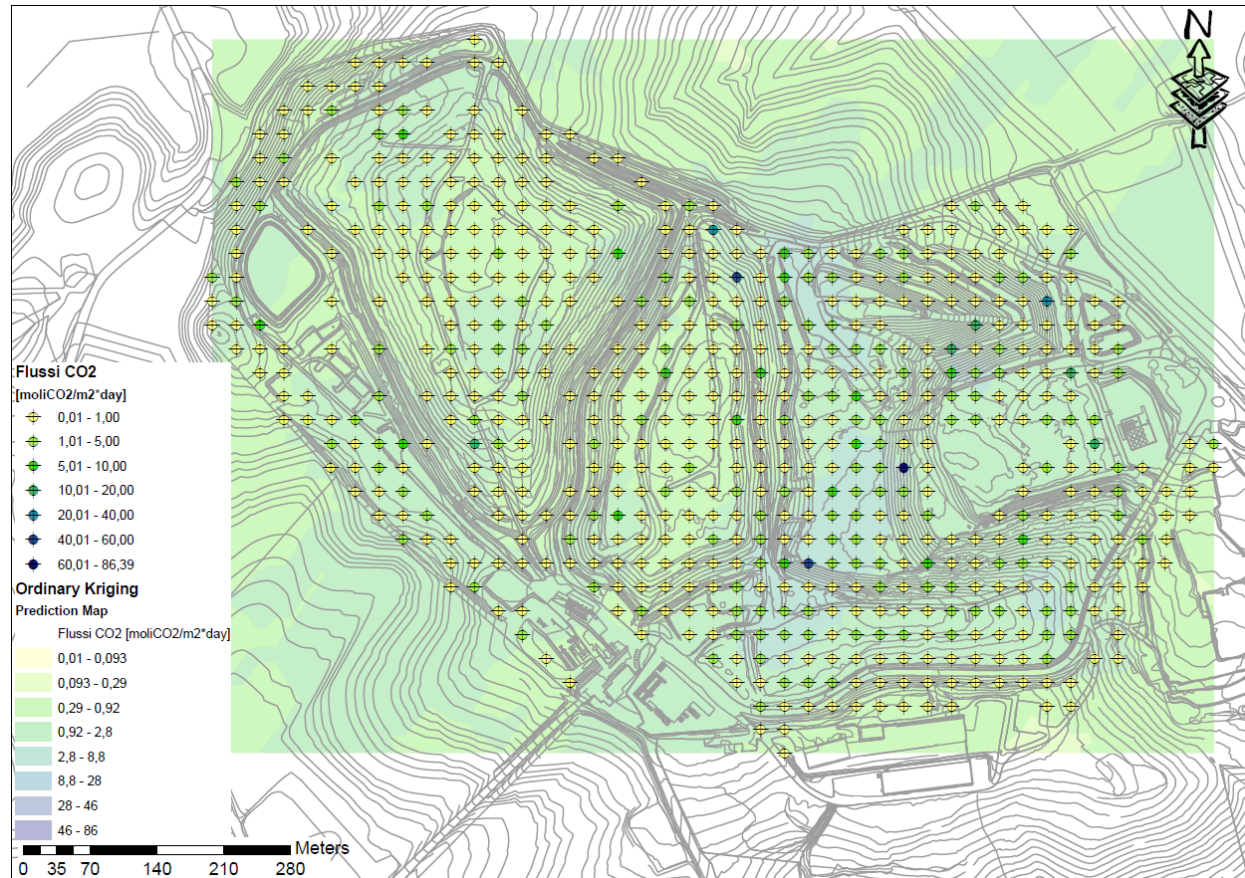


Figura 2.44: Carta di isoflusso, CO<sub>2</sub>

In Tabella 2.34 si riassumono i flussi specifici di CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> stimati, per ogni modulo, a partire dalle elaborazioni statistiche effettuate. Considerando le aree coperte da ogni modulo come potenziali superfici emissive, è stata stimata l'emissione totale di CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> e quindi di gas di discarica come somma delle due componenti principali.

Tabella 2.34: Stima del flusso di gas di discarica emesso

Lotto Discarica	Area	Flusso Specifico		Emissioni		
	[m <sup>2</sup> ]	[NiCH <sub>4</sub> /m <sup>2</sup> h]	[NiCO <sub>2</sub> /m <sup>2</sup> h]	[Nm <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> /h]	[Nm <sup>3</sup> CO <sub>2</sub> /h]	[Nm <sup>3</sup> Biogas/h]
Sezione Esaurita - VD	131,972	0.31	0.55	40	73	113
Lotto 3 - L3	84,890	0.40	1.19	34	101	135
Lotto 4 - L4	51,400	0.14	0.89	7	46	53
Lotto 5 - L5	29,947	1.16	2.29	35	69	104
Lotto 6 - L6	67,439	2.00	2.40	135	162	297
Totale	365,649	4.01	7.34	251	451	702

Sulla base delle misure effettuate e della loro elaborazione, si stima che il gas di discarica emesso dalla copertura è pari a 702 Nm<sup>3</sup>/h. Il modulo maggiormente emissivo è il lotto 6, lotto attualmente in fase di coltivazione, sia in termini di flusso specifico che come flusso di gas emesso. Il lotto caratterizzato dalle emissioni più contenute è il lotto 4, per il quale si stimano i flussi specifici minori ed i minori quantitativi di gas emesso.

Considerando il valore medio della portata estratta misurata sulla linea principale nei giorni in cui si effettuavano le attività di monitoraggio (per i valori giornalieri si faccia riferimento alla precedente Tabella 2.16) è possibile stimare l'efficienza di captazione del sistema di estrazione del gas di discarica come il rapporto fra la portata estratta e la quantità di gas totalmente prodotta, ovvero la somma della componente convogliata e della componente emessa.

Il valore stimato per il caso in esame è pari al 72% del gas di discarica prodotto dalla discarica (Tabella 2.35).

Tabella 2.35: Stima del coefficiente di captazione

Biogas estratto [Nm <sup>3</sup> /h]	Biogas emesso [Nm <sup>3</sup> /h]	Coefficiente di captazione [%]
1838	702	72%

### 2.3.2.2 Caratterizzazione delle emissioni superficiali

In questo paragrafo verranno analizzati i risultati della caratterizzazione analitiche dei campioni dei flussi emessi dalle coperture di discarica. I dati riportati di seguito sono stati ricavati dai rapporti di prova emessi dal laboratorio Chelab Silliker per ciascun campione analizzato. Si ricorda che i campionamenti dei flussi emessi dalle coperture è stati effettuati in corrispondenza dei punti, almeno uno per lotto, nei quali durante le attività di monitoraggio si individuavano flussi di CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> maggiori (Tabella 2.36 e Figura 2.3).

Per meglio comprendere l'analisi della composizione delle emissioni diffuse si riporta inoltre il risultato delle analisi di caratterizzazione della componente convogliata del gas di discarica che viene estratto e avviato a recupero energetico, campionato tramite uno spillamento sulla linea principale.

*Tabella 2.36: Punti di campionamento caratterizzazione emissioni superficiali*

Identificativo punti	Modulo di coltivazione di riferimento
VD-I189	Sezione esaurita - VD
VD-I9	Sezione esaurita - VD
L3-I320	Lotto 3 - L3
L3-I229	Lotto 3 - L3
L4-I364	Lotto 4 - L4
L4-I430	Lotto 4 - L4
L5-I493	Lotto 5 - L5
L6-I551	Lotto 6 - L6

Sulla base dei risultati della caratterizzazione delle emissioni, riassunti in Tabella 2.37, è possibile sintetizzare quanto segue:

- Le concentrazioni di NH<sub>3</sub> sono inferiori al limite di rilevabilità strumentale (0.11 mg/m<sup>3</sup>) nella totalità dei campioni, coerentemente a quanto risulta anche dall'analisi della componente convogliata del gas in cui questo analita risulta assente.
- L'H<sub>2</sub>S, che è presente nella componente convogliata del gas di discarica con una concentrazione pari a 217 mg/m<sup>3</sup>, risulta invece perlopiù assente nei flussi emessi dalle coperture, ad eccezione dei campioni effettuati in corrispondenza del lotto 4 in cui si rileva una concentrazione di 1.34 mg/m<sup>3</sup> e 0.42 mg/m<sup>3</sup> rispettivamente nei punti I364 e I430;
- Un totale di circa 50 specie di composti in traccia sono presenti all'interno del campione del gas di discarica mentre, nei campioni dei flussi emessi dalle coperture, si rilevano un totale di 30 e 36 specie nei due campioni effettuati in corrispondenza della sezione esaurita, 13 e 43 specie nei due campioni effettuati sul lotto 3, 47 e 9 specie nei flussi emessi e campionati sul lotto 4, 41 specie nel campione prelevato sul lotto 5 e 28 specie nel campione del lotto 6. Delle specie campionate solo 3 sono comuni a tutti i campioni (isopentano, aldeide acetica e formaldeide).

Tabella 2.37: Sunto degli analiti rilevati - Caratterizzazione delle emissioni superficiali

Sorgente	Punto Campionamento	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S	Composti Organici Volatili
		[mg/Nm <sup>3</sup> ]	[mg/Nm <sup>3</sup> ]	n° specie rilevate
Biogas convogliato	B	< RL (0.25)	217±18	50
Sezione esaurita - VD	VD-I189	< RL (0.11)	< RL (0.16)	30
	VD-I9	< RL (0.11)	< RL (0.16)	36
Lotto 3 - L3	L3-I320	< RL (0.11)	< RL (0.16)	13
	L3-I229	< RL (0.11)	< RL (0.16)	43
Lotto 4 - L4	L4-I364	< RL (0.11)	1.34±0.53	47
	L4-I430	< RL (0.11)	0.42±0.17	9
Lotto 5 - L5	L5-I493	< RL (0.11)	< RL (0.16)	41
Lotto 6 - L6	L6-I551	< RL (0.11)	< RL (0.16)	28

Il gas di discarica avviato a recupero energetico campionato in corrispondenza della linea principale dell'impianto di estrazione e recupero energetico (Figura 2.45), è composto per il 51% v/v da metano e per il 31% v/v circa da CO<sub>2</sub>. Risultano presenti anche ossigeno e azoto, probabilmente dovuti all'infiltrazione dell'aria esterna dalla coperture, con una concentrazione volumetrica di circa il 2% e il 8% del volume analizzato. Nel campione sottoposto ad analisi sono stati rilevati inoltre alcune componenti in traccia, per un totale di circa lo 0.3% in peso, costituite da H<sub>2</sub>S e VOC con una concentrazione pari a 217 mg/Nm<sup>3</sup> e 3,221 mg/Nm<sup>3</sup> rispettivamente. Le concentrazioni di NH<sub>3</sub>, acido fluoridrico (HF) e acido cloridrico (HCl) sono risultate invece inferiori al limite di rilevabilità strumentale, pari a 0.25 mg/Nm<sup>3</sup>, 0.18 mg/Nm<sup>3</sup> e 0.36 mg/Nm<sup>3</sup> rispettivamente. Fra i VOC gli idrocarburi a catena corta risultano presenti con le maggiori concentrazioni (2,173 mg/Nm<sup>3</sup>) fra cui alcuni composti aromatici quali il toluene ed lo xilene con concentrazioni rispettivamente pari a 300 e 305 mg/Nm<sup>3</sup>. Significative risultano anche le concentrazioni di etanolo e acetone (140 mg/Nm<sup>3</sup> e 115 mg/Nm<sup>3</sup>), specie appartenenti alla classe dei composti ossigenati. Le concentrazioni degli analiti appartenenti alle classi dei composti organo alogenati, dei composti solforati e dei composti azotati risultano invece poco significative e per lo più inferiori al limite di rilevabilità strumentale.

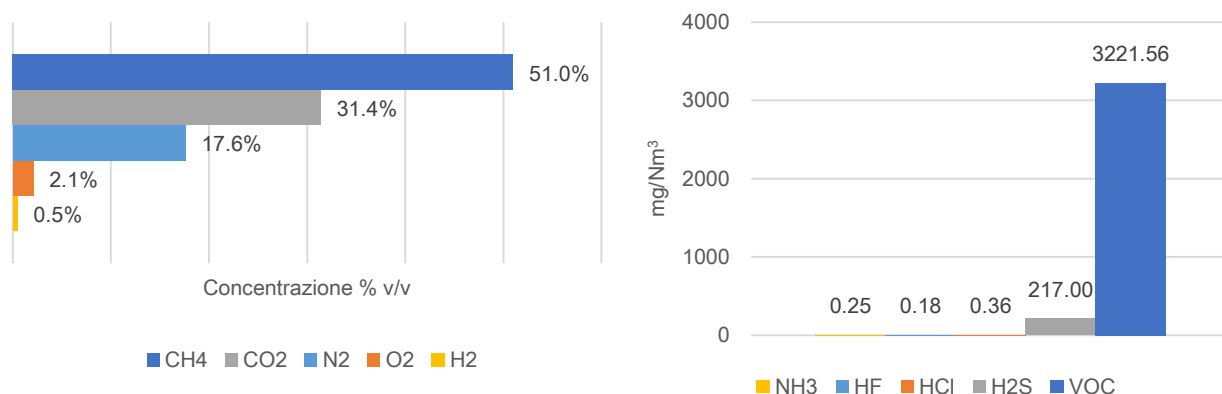


Figura 2.45: Composizione del gas di discarica, Componenti maggiori e composti in traccia

Tabella 2.38: Caratterizzazione del gas di scarica

N <sub>2</sub>	[% v/v]	17.6 ±0.45
O <sub>2</sub>	[% v/v]	2.2 ±0.091
CO <sub>2</sub>	[% v/v]	31.4 ±0.79
H <sub>2</sub>	[% v/v]	< RL (0.5)
CH <sub>4</sub>	[% v/v]	51 ±0.51
NH <sub>3</sub>	[mg/Nm <sup>3</sup> ]	< RL (0.25)
HF	[mg/Nm <sup>3</sup> ]	< RL (0.18)
HCl	[mg/Nm <sup>3</sup> ]	< RL (0.36)
H <sub>2</sub> S	[mg/Nm <sup>3</sup> ]	217 ±18
VOC	[mg/Nm <sup>3</sup> ]	
idrocarburi c5-c9	2173	
idrocarburi c10-c12	489	
Idrocarburi alifatici		
n-eptano	15 ± 8.6	
isooctano	25 ± 14	
cicloesano	21 ± 12	
n-pentano	14.4 ± 8.2	
n-esano	9.9 ± 5.7	
metilcicloesano	11.8 ± 6.7	
Composti organo-alogenati		
clorobenzene	2 ± 1.2	
cis-1,2-dicloroetilene	16.4 ± 9.3	
Composti ossigenati		
etere etilico	11.2 ± 6.4	
metanolo	30 ± 17	
ter-butanolo	15.3 ± 8.7	
isopropanolo	25 ± 15	
etanolo	13.9 ± 7.7	
sec-butanolo	30 ± 17	
Idrocarburi aromatici		
aromatici c9-c10	118.3 ± 25.81	
benzene	10 ± 6	
toluene	300 ± 180	
etilbenzene	107 ± 64	
p-xilene	62 ± 38	
m-xilene	190 ± 120	
isopropilbenzene	9.7 ± 5.9	
o-xilene	53 ± 32	
n-propil benzene	9.6 ± 5.8	
1,3,5-trimetilbenzene	9.4 ± 5.6	
stirene	2.8 ± 1.7	
4-isopropil toluene	28 ± 17	
1,2,4-trimetilbenzene	21 ± 13	
n-butil benzene	0.4 ± 0.24	
1,2,3-trimetilbenzene	5 ± 3	
(m+p) xileni	252 ± 126	
xileni	305 ± 130	

Nel grafico di Figura 2.46 si riporta il confronto fra la composizione dei VOC rilevata nei campioni del flusso emesso dalle coperture ed il campione di gas realizzato sulla linea principale dell'impianto di estrazione e recupero energetico. Si riporta che nel campione della componente convogliata del gas di scarica non sono state effettuate le analisi delle concentrazioni dei composti terpenici né dei silossani.

La concentrazione relativa delle varie famiglie di VOC considerate risulta essere differente fra i flussi campionati sugli otto moduli. In particolare, mentre sia nel campione di gas di scarica convogliato che nei campioni del gas di scarica emesso dalle coperture in corrispondenza della sezione esaurita e dei lotti 4, 5 e 6 quella degli idrocarburi alifatici (in particolare quelli a catena corta C5-C9) risulta la classe dominante (dal 79% al 58% dei composti rilevati), nelle emissioni campionate in corrispondenza del lotto 3 risultano elevati anche gli analiti appartenenti alla classe degli idrocarburi aromatici (39%) e dei terpeni (20%). Le concentrazioni degli analiti appartenenti alla classe dei silossani e dei composti solforati sono risultate poco significative mentre per tutti i composti ricercati appartenenti alle specie azotate, sono state rilevate concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità strumentale. Oltre che per il campione di gas estratto e avviato a recupero, la concentrazione dei composti ossigenati risulta significativa anche nelle emissioni campionate in corrispondenza del lotto 5, della sezione esaurita e del lotto 6.



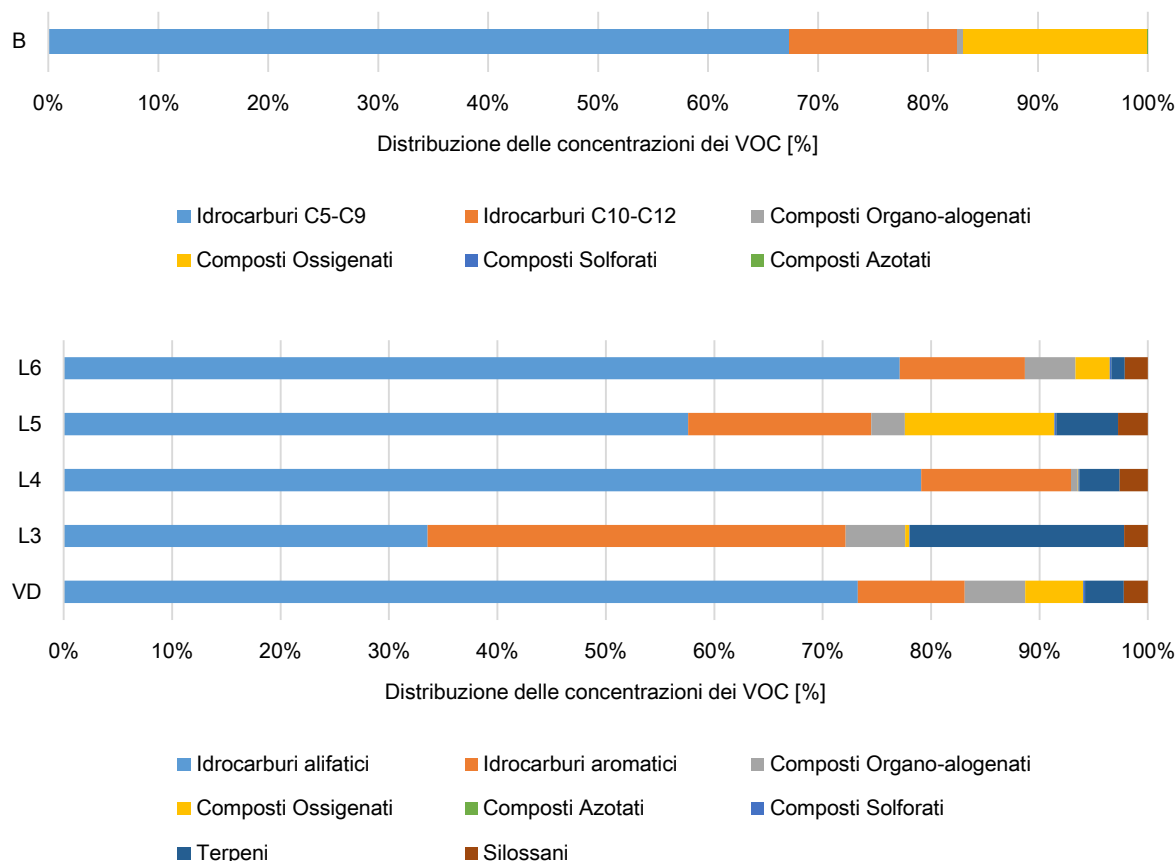


Figura 2.46: Distribuzione relativa dei differenti gruppi di VOC - Caratterizzazione delle emissioni superficiali

Di seguito si riporta l'analisi di dettaglio della speciazione dei VOC dei flussi superficiali. Si ricorda che il presente studio ha come obiettivo quello di quantificare i composti in traccia emessi dalle coperture con riferimento ai differenti moduli di coltivazione. Questo ha reso di fatto necessario ridurre la grande quantità di informazioni ottenuta dall'analisi chimica delle emissioni campionate al fine di stimare le concentrazioni dei VOC che fossero rappresentativi per le emissioni diffuse.

Per ogni classe di composti si riporta l'analisi statistica delle concentrazioni rilevate. In base al numero di osservazioni rilevate per ogni composto ed al numero di dati mancanti (ovvero concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità) vengono escluse dalla successiva trattazione le specie con un numero di dati mancanti pari al numero di dati osservati, ovvero le specie presenti nei campioni analizzati con concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità strumentale in tutti i campioni. Agli analiti considerati, nei campioni dove non sono state rilevate concentrazioni significative, sono state associate le concentrazioni pari al relativo limite di rilevabilità strumentale. Inoltre, per i lotti di discarica in cui sono stati effettuati due campionamenti, la concentrazione considerata come rappresentativa del modulo è stata cautelativamente assunta essere pari a quella massima rilevata.

In generale, le specie sono rilevate in numero variabile nei campioni analizzati e solo isopentano, aldeide acetica e formaldeide sono presenti in tutti i campioni. Si riporta tuttavia che considerando le concentrazioni

assunte come rappresentative per ogni lotto, 20 specie di VOC risultano comuni fra le emissioni campionate dai cinque moduli di scarica.

Il toluene, composto presente all'interno del gas di scarica estratto e avviato a recupero in concentrazioni significative, è il composto presente con la massima concentrazione nelle emissioni campionate in corrispondenza dei lotti 3 e 6. Nella sezione esaurita e nel lotto 4 invece i composti presenti con le maggiori concentrazioni appartengono alla classe degli idrocarburi alifatici (n-undecano e n-decano) mentre in corrispondenza del lotto 5 la massima concentrazione è misurata per il butirraldeide.

### ***Idrocarburi alifatici***

Come precedentemente detto, gli idrocarburi alifatici, in particolare quelli a catena corta, risultano la classe di composti volatili maggiormente presente nei campioni effettuati, ad eccezione dei campioni emessi dal lotto 3. Rispetto alle concentrazioni di VOC totali, la concentrazione degli idrocarburi alifatici infatti conta per il 79% per quanto rilevato nei campioni dei flussi emessi dal lotto 4, per il 77% per quelli campionati sul lotto 6, per il 73% per le emissioni campionate nella sezione esaurita e per il 58% per i flussi analizzati in corrispondenza del lotto 5.

In Tabella 2.39 si riporta l'analisi statistica effettuata per le specie VOC appartenenti a questa classe. Dall'analisi emerge che le concentrazioni di 1,3-butadiene e cicloesano sono inferiori al limite di rilevabilità rispettivamente pari a  $1.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  e  $2.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  in ogni campione analizzato e pertanto saranno escluse dalla successiva trattazione. Ad esclusione delle voci cumulate (idrocarburi alifatici C10-C9 e C5-9) nessuna delle sostanze analizzate in questa classe è presente in concentrazioni significative nella totalità dei campioni.

Le concentrazioni massime sono rilevate in corrispondenza del punto di campionamento L4-I364, presso cui si rilevano anche il maggior numero di specie idrocarburiche. Le concentrazioni più basse vengono rilevate nel campione VD-I189 mentre nel campione L4-I430 la concentrazione di un numero significativo di specie appartenenti a questa classe di composti è inferiore al limite di rilevabilità strumentale (13 dati mancanti su 16).

*Tabella 2.39: Analisi statistica delle concentrazioni di Idrocarburi alifatici [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] per specie - Caratterizzazione delle emissioni superficiali*

Analita	No. di osservazioni	No. di valori mancanti	Minimo	Massimo	Mediana	Media	Deviazione standard
1,3-butadiene	8	8	-	-	-	-	-
cicloesano	8	8	-	-	-	-	-
idrocarburi alifatici C10-C12	8	1	47.6	30400.0	1190.0	6265.8	11248.3
idrocarburi alifatici C5-C9	8	1	95.0	97000.0	1230.0	14700.7	36299.9
isooottano	8	4	6.3	1830.0	148.8	533.5	874.5
isopentano	8	0	10.0	1220.0	28.5	225.6	417.1
propilene	8	3	25.8	3180.0	78.0	1030.1	1431.4
n-butano	8	2	1.5	2820.0	44.5	921.1	1391.2
n-decano	8	1	8.9	6500.0	90.0	1150.3	2403.0
n-dodecano	8	7	170.0	170.0	170.0	170.0	
n-eptano	8	3	9.5	950.0	17.9	259.8	407.1
n-esano	8	2	4.6	1000.0	22.1	328.8	485.9
n-nonano	8	3	4.2	1490.0	19.4	365.1	640.8
n-ottano	8	4	9.1	1460.0	516.3	625.4	727.5
n-pentano	8	2	10.8	620.0	35.3	208.2	286.8
n-undecano	8	3	74.0	3020.0	450.0	899.6	1226.3

*Tabella 2.40: Analisi statistica delle concentrazioni di Idrocarburi alifatici [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] per campione- Caratterizzazione delle emissioni superficiali*

Campione	No. di osservazioni	No. di valori mancanti	Minimo	Massimo	Mediana	Media	Deviazione standard
L3-I229	16	4	289.00	10300.00	1005.00	1914.00	2789.21
L3-I320	16	12	10.00	280.00	48.15	96.58	126.83
L4-I364	16	3	340.00	97000.00	1830.00	11468.62	26919.35
L4-I430	16	13	23.70	95.00	47.60	55.43	36.29
L5-I493	16	3	6.30	1340.00	32.40	166.92	365.92
L6-I551	16	8	6.30	2500.00	25.25	330.79	876.57
VD-I189	16	6	1.53	1470.00	59.20	268.95	458.37
VD-I9	16	3	8.60	1230.00	24.10	217.84	441.30

In termini assoluti le concentrazioni maggiori sono state rilevate nei flussi campionati nel lotto 4 e nel lotto 3, nonostante la minore presenza relativa di questi composti nei flussi emessi e campionati in quest'ultimo lotto (Figura 2.47). In particolare i composti presenti con le concentrazioni maggiori sono gli alcani n-decano (6,500  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  nel campione L4-I364), n-butano (2,820  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  2,610  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  nel campione L4-I364 e nel campione L3-I229 rispettivamente) e n-undecano (3,020  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  in L4-I364) e il propilene (3,180  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  in L3-I229).

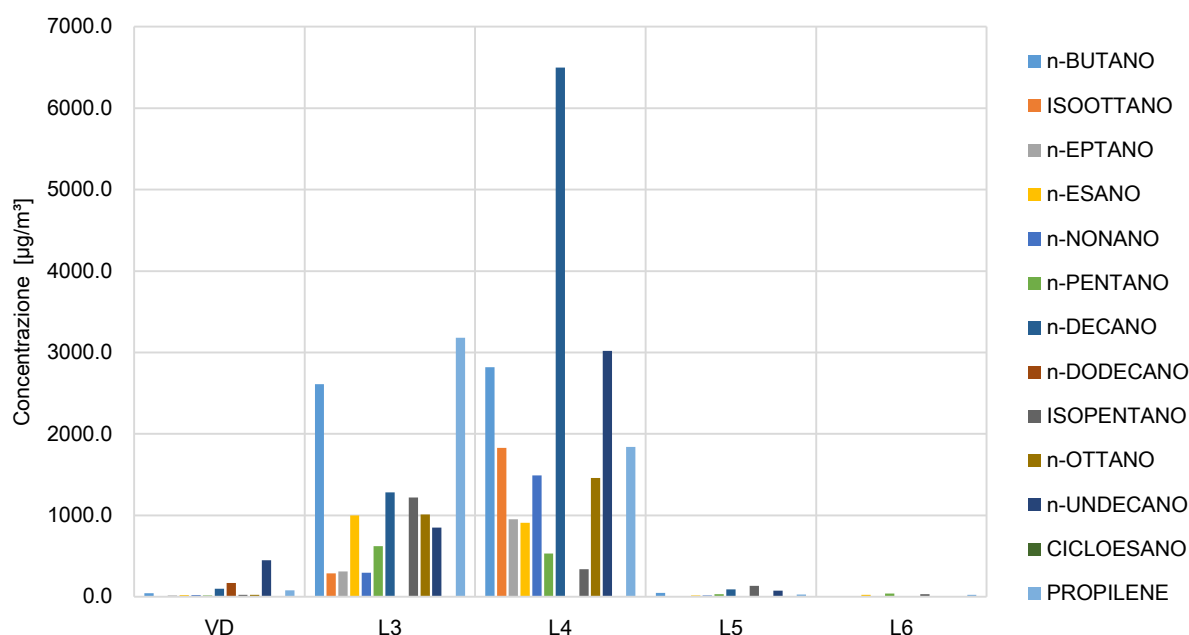


Figura 2.47: Concentrazioni Idrocarburi alifatici - Caratterizzazione delle emissioni superficiali

Secondo quanto riportato dagli autori Parker et al. (2002) nel rapporto tecnico avente per oggetto l'analisi dei composti in traccia emessi dalle discariche del Regno Unito, gli idrocarburi non aromatici sono uno dei maggiori costituenti del gas di discarica, sia nelle prime fasi del processo di degradazione della sostanza organica, che nelle fasi anerobiche più stabili. Secondo questo studio inoltre, mentre i gas prodotti nelle prime fasi sono caratterizzati da elevate concentrazioni di alcani, nel gas di discarica prodotto nelle successive fasi anaerobiche più stabili le concentrazioni degli alcani diminuiscono, in particolare dei composti a catena lunga. La concentrazione totale degli alcheni invece rimane invece sostanzialmente invariata in entrambe le fasi. Gli alcani sono quindi solitamente predominanti durante le fasi iniziali dei fenomeni di degradazione, ovvero quando sono ancora predominanti i processi aerobici e la produzione di metano è limitata (Duan et al., 2014). La dominanza degli alcani nei flussi campionati dipende quindi sia dalla composizione dei rifiuti che dall'avanzamento del processo di degradazione e potrebbe essere in parte dovuta alla presenza di ossigeno che limita la produzione di metano con la produzione di idrocarburi con un minor peso molecolare e una minore solubilità (Tassi et al., 2009). Questo spiega sicuramente l'elevata presenza di questi composti sia in termini relativi che in termini assoluti nel campione effettuato sul punto L4-I364. Infatti, per quanto in questa trattazione questo punto di campionamento sia stato considerato facente parte del lotto 4, è stato effettuato in realtà sul sormonto del lotto 6, ovvero su rifiuti di recente conferimento su cui si può ipotizzare che la copertura provvisoria in terra sia stata realizzata da 3-4 settimane. Questo è confermato anche se si confrontano le concentrazioni rilevate sull'altro punto di campionamento posizionato su un'area del lotto 4 non interessata dal sormonto delle nuove coltivazioni (L4-I430), in cui le concentrazioni di questi composti risultano per lo più inferiori al limite di rilevabilità strumentale.

Rispetto a quanto rilevato per gli altri lotti si osserva che:

- Stante le elevate concentrazioni rilevate per il lotto 3, la concentrazione relativa di questi composti rispetto alle altre specie risulta contenuta. I punti utilizzati per la caratterizzazione del

lotto 3 infatti sono in generale particolarmente emissivi e le emissioni campionate sono caratterizzate da elevate concentrazioni di numerosi composti in traccia. Si osserva inoltre la prevalenza, nei campioni fatti su questo modulo, di idrocarburi a catena lunga; in controtendenza rispetto agli altri campioni, nei campioni L3-I320 e L3-I229 si rilevano infatti concentrazioni pari a 280 µg/m<sup>3</sup> per idrocarburi C5 - C9 e 10,300 µg/m<sup>3</sup> per idrocarburi a catena maggiore;

- Rispetto alle analisi effettuate sui campioni dei flussi emessi dagli altri moduli di discarica si riporta che le concentrazioni di composti appartenenti alla classe degli idrocarburi alifatici sono basse ed in particolare variano fra 9 e 450 µg/m<sup>3</sup> per la sezione esaurita, 6 e 135 µg/m<sup>3</sup> per il lotto 5 e 6 e 38 µg/m<sup>3</sup> il lotto 6.

### ***Idrocarburi aromatici***

L'analisi statistica delle concentrazioni di idrocarburi aromatici rilevati (Tabella 2.41) mostra che tutte le specie ricercate sono presenti in concentrazioni significative in almeno uno dei campioni analizzati e risultano superiori ai relativi limiti di rilevabilità in un numero rilevante di campioni. Dall'analisi statistica delle concentrazioni effettuata per campione (Tabella 2.42) emerge che anche in questo caso le concentrazioni maggiori vengono rilevate per campione L4-I364, seguito dal campione L3-I229. Emerge inoltre che nell'altro campione effettuato in corrispondenza del lotto 4 (L4-I430) le concentrazioni di tutti gli analiti ricercati sono inferiori al limite di rilevabilità strumentale (17 valori mancanti su 17 osservazioni fatte).

*Tabella 2.41: Analisi statistica delle concentrazioni di Idrocarburi aromatici [µg/m<sup>3</sup>] per specie -  
Caratterizzazione delle emissioni superficiali*

Analita	No. di osservazioni	No. di valori mancanti	Minimo	Massimo	Mediana	Media	Deviazione standard
(m+p) xileni	8	2	5.16	4050.00	62.90	724.54	1630.36
1,2,3-trimetilbenzene	8	3	12.80	1190.00	20.30	272.14	515.15
1,2,4-trimetilbenzene	8	3	10.40	1600.00	28.00	349.62	699.90
1,3,5-trimetilbenzene	8	4	7.00	820.00	150.35	281.93	382.42
4-etiltoluene	8	5	8.20	117.00	43.60	56.27	55.49
4-isopropil toluene	8	3	6.50	3460.00	59.00	728.92	1526.95
benzene	8	3	2.39	1990.00	10.50	447.90	867.42
etilbenzene	8	2	5.51	6300.00	63.25	1240.44	2507.10
isopropilbenzene	8	4	4.03	550.00	41.79	159.40	262.77
naftalene	8	1	16.80	119.00	28.90	43.77	35.47
stirene	8	3	4.85	35.70	5.80	12.22	13.28
toluene	8	2	9.60	5300.00	157.00	1359.28	2161.50
xileni	8	1	5.16	4870.00	135.10	1248.63	2045.72
m-xilene	8	2	2.58	2030.00	31.70	363.28	817.14
n-propil benzene	8	5	4.81	111.00	29.20	48.34	55.62
o-xilene	8	2	4.28	3500.00	29.50	732.20	1393.39
p-xilene	8	2	2.58	2030.00	31.70	363.28	817.14
(m+p) xileni	8	2	5.16	4050.00	62.90	724.54	1630.36

Tabella 2.42: Analisi statistica delle concentrazioni di Idrocarburi aromatici [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] per campione-  
Caratterizzazione delle emissioni superficiali

Campione	No. di osservazioni	No. di valori mancanti	Minimo	Massimo	Mediana	Media	Deviazione standard
L3-I229	17	0	9.80	5300.00	229.00	1239.73	1805.07
L3-I320	17	12	2.58	19.30	5.16	6.96	7.02
L4-I364	17	3	35.70	6300.00	1395.00	1838.35	1841.60
L4-I430	17	17					
L5-I493	17	0	4.03	193.90	28.90	50.17	55.78
L6-I551	17	6	2.39	213.00	30.60	60.88	66.64
VD-I189	17	6	4.28	119.00	9.30	18.27	33.59
VD-I9	17	3	4.57	79.00	11.65	21.96	22.43

Gli idrocarburi aromatici risultano la seconda classe di composti organici maggiormente presenti nei campioni analizzati, in particolare nelle emissioni campionate sul lotto 3 in cui le concentrazioni di in cui rappresentano circa il 39% delle concentrazioni rilevate in totale.

Come emerso dall'analisi statistica dei dati, in termini assoluti per questa classe di composti le concentrazioni massime sono state misurate in corrispondenza del lotto 3 e del lotto 4 (Figura 2.48). In particolare l'etilbenzene è il composto per il quale si è misurata la concentrazione massima pari a 6,300  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (rilevato nel campione L4-I364) seguito dal toluene (5,300  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  nel campione L3-I229) e dallo xilene (4,870  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  e 3,550  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  rispettivamente in L3-I229 e L4-I364).

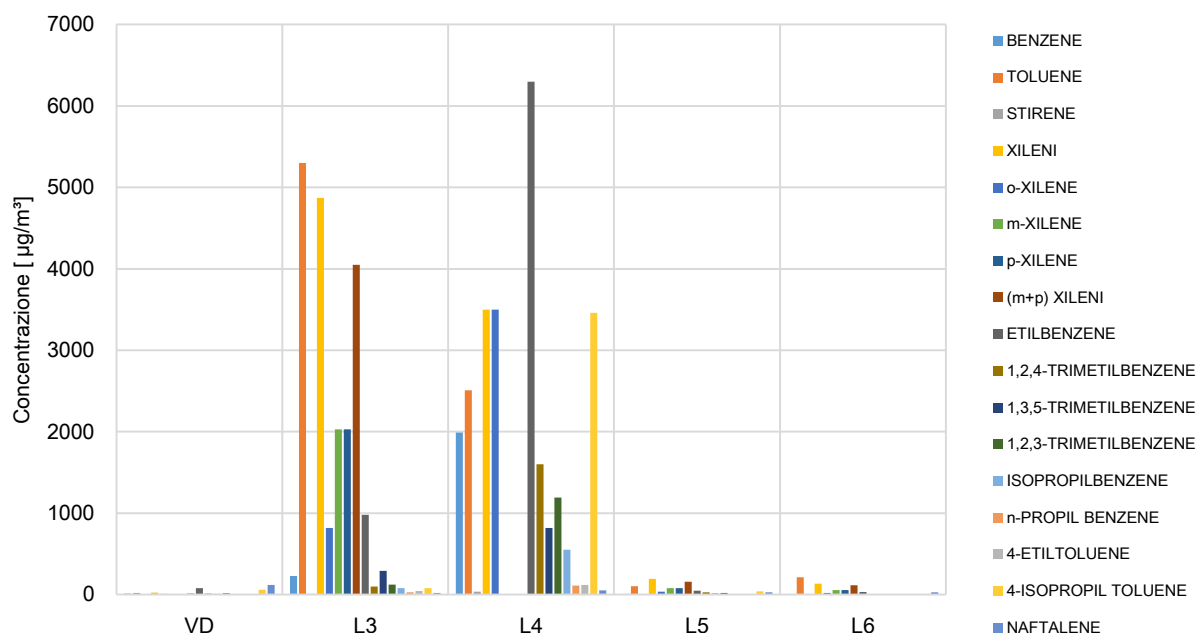


Figura 2.48: Concentrazioni Idrocarburi aromatici - Caratterizzazione delle emissioni superficiali

Una grande varietà di composti aromatici vengono frequentemente rilevati nei gas di scarica e questi rappresentano le componenti in traccia maggiormente presenti (Parker et al., 2002). In particolare fra questi il toluene è solitamente il composto aromatico maggiormente emesso subito dopo il conferimento dei rifiuti,

probabilmente prodotto da fenomeni di volatilizzazione diretta (Eklund et al., 1998; Kim et al., 2006; Liu et al., 2015). Numerose possono essere le sorgenti di volatilizzazione ed in particolare gli autori Duan et al. (2014) riportano alcune fonti quali imballaggi in plastica, imballaggi alimentari, grassi e oli alimentari, vernici e carta. La presenza di questi composti è tuttavia riconosciuta come caratteristica per le emissioni provenienti da rifiuti con età di conferimento medie in cui hanno luogo le prime condizioni anaerobiche stabili. Effettivamente il lotto 3, in cui i composti aromatici risultano la classe di VOC maggiormente presente, è stato chiuso nel 2006; si può quindi supporre che in corrispondenza di questo modulo, vi siano le condizioni ottimali per la produzione di questo tipo di inquinanti. Le concentrazioni dei composti aromatici diminuiscono nei gas prodotti dai moduli più vecchi, probabilmente in seguito di una loro degradazione a cicloalcani (Parker et al., 2002).

### ***Idrocarburi organo-alogenati***

La maggior parte delle specie appartenenti ai composti organo-alogenati non è stata rilevata in concentrazioni apprezzabili in nessun dei campioni analizzati (Tabella 2.43). La maggioranza di queste specie quindi non verrà considerata nella seguente trattazione. Numerosi analiti inoltre sono stati rilevati in uno solo dei campioni analizzati (7 valori mancanti su 8 osservazioni effettuate). Con riferimento ai valori riportati in Tabella 2.44, le concentrazioni maggiori sono state rilevate nel campione L3-I229 così come in questo campione vengono in generale rilevate con concentrazioni maggiori del limite di rilevabilità strumentale il maggior numero di specie alogenate.

*Tabella 2.43: Analisi statistica delle concentrazioni di composti organo-alogenati [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] per specie -  
Caratterizzazione delle emissioni superficiali*

Analita	No. di osservazioni	No. di valori mancanti	Minimo	Massimo	Mediana	Media	Deviazione standard
1,1,1-tricloroetano	8	8	-	-	-	-	-
1,1,2,2-tetracloroetano	8	8	-	-	-	-	-
1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano	8	8	-	-	-	-	-
1,1,2-tricloroetano	8	8	-	-	-	-	-
1,1-dicloroetano	8	8	-	-	-	-	-
1,1-dicloroetilene	8	6	8.20	22.40	15.30	15.30	10.04
1,2,4-triclorobenzene	8	8	-	-	-	-	-
1,2-dibromoetano	8	7	2.46	2.46	2.46	2.46	-
1,2-dicloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano	8	7	24.00	24.00	24.00	24.00	-
1,2-diclorobenzene	8	8	-	-	-	-	-
1,2-dicloroetano	8	8	-	-	-	-	-
1,2-dicloropropano	8	6	7.20	31.10	19.15	19.15	16.90
1,3-diclorobenzene	8	6	7.30	10.90	9.10	9.10	2.55
1,4-diclorobenzene	8	6	7.20	42.30	24.75	24.75	24.82
2-clorotoluene	8	8	-	-	-	-	-
3-cloro-1-propene	8	8	-	-	-	-	-
benzilcloruro	8	7	15.20	15.20	15.20	15.20	-

Analita	No. di osservazioni	No. di valori mancanti	Minimo	Massimo	Mediana	Media	Deviazione standard
bromodichlorometano	8	7	11.90	11.90	11.90	11.90	
bromometano	8	8	-	-	-	-	-
bromuro di vinile	8	8	-	-	-	-	-
clorobenzene	8	7	44.50	44.50	44.50	44.50	
cloroetano	8	8	-	-	-	-	-
cloroformio	8	3	3.00	301.00	55.00	129.97	151.29
clorometano	8	6	1.47	2.48	1.98	1.98	0.71
cloruro di vinile	8	4	2.99	301.00	92.10	122.05	130.41
dibromoclorometano	8	7	130.00	130.00	130.00	130.00	
dichlorodifluorometano	8	3	3.87	12.30	3.95	6.98	4.24
dichlorometano	8	7	6.90	6.90	6.90	6.90	
esaclorobutadiene	8	8	-	-	-	-	-
tetrachloroetilene	8	4	12.80	80.00	20.00	33.20	31.46
tetrachlorometano	8	8	-	-	-	-	-
trans-1,3-dichloropropene	8	8	-	-	-	-	-
tribromometano	8	8	-	-	-	-	-
trichloroetilene	8	5	3.97	29.50	8.40	13.96	13.64
trichlorofluorometano	8	5	5.33	18.60	6.80	10.24	7.27
cis-1,2-dichloroetilene	8	5	10.70	1150.00	236.00	465.57	603.35
cis-1,3-dichloropropene	8	8	-	-	-	-	-
trans-1,2-dichloroetilene	8	7	21.60	21.60	21.60	21.60	

*Tabella 2.44: Analisi statistica delle concentrazioni di composti organoalogenati [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] per campione-  
Caratterizzazione delle emissioni superficiali*

Campione	No. di osservazioni	No. di valori mancanti	Minimo	Massimo	Mediana	Media	Deviazione standard
L3-I229	38	29	6.80	1150.00	31.10	188.40	371.77
L3-I320	38	34	10.90	55.00	14.60	23.77	21.01
L4-I364	38	28	8.20	301.00	32.50	97.76	123.78
L4-I430	38	34	1.47	7.30	3.90	4.14	2.40
L5-I493	38	31	2.99	18.60	10.70	9.59	5.40
L6-I551	38	35	3.90	131.00	5.33	46.74	72.97
VD-I189	38	35	2.48	3.87	3.00	3.12	0.70
VD-I9	38	33	2.46	130.00	7.20	34.11	54.23

Come emerso dall'analisi statistica dei dati, i composti organo alogenati non rappresentano una specie di VOC significativa nei campioni analizzati anche se, in termini di concentrazione relativa, alcune di queste specie sono significative per le emissioni campionate in corrispondenza della sezione esaurita e dei lotti 3, 5 e 6.



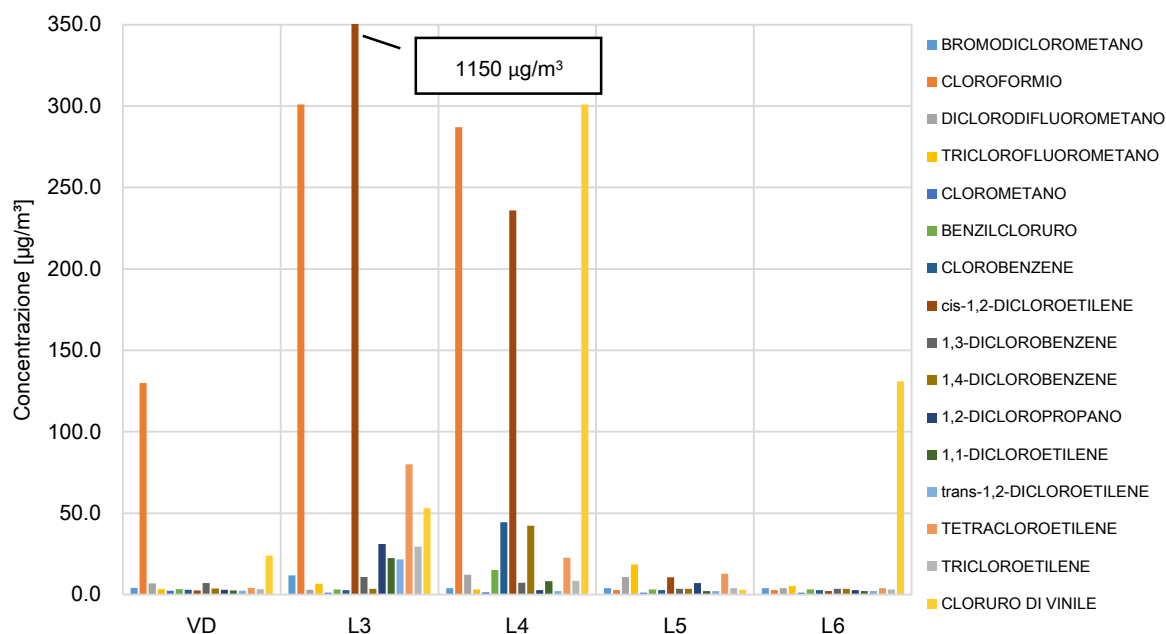


Figura 2.49: Concentrazioni Composti Organo-alogenati - Caratterizzazione delle emissioni superficiali

Con riferimento al grafico delle concentrazioni assolute riportato in Figura 2.49, si segnala una concentrazione di *cis*-1,2-dicloroetilene molto elevata (un ordine di grandezza maggiore rispetto alle concentrazioni massime misurate negli altri campioni) per le emissioni campionate in corrispondenza del lotto 3 (in particolare nel punto L3-I229). Questo composto è stato rilevato anche nel campione L4-I364. A tal proposito si sottolinea che questo composto è fra gli alogenati quello presente con le maggior concentrazioni anche nel campione di gas di scarica prelevato dalle linea di aspirazione principale. Probabilmente quindi è presente all'interno della scarica una sorgente emissiva di 1,2-dicloroetilene significativa (il composto viene solitamente utilizzato come solvente) probabilmente localizzato in prossimità dei due punti di campionamento (L3-I192 e L4-I364). Concentrazioni significative di cloroformio sono state rilevate nei campioni provenienti dalla sezione esaurita, dal lotto 3 al lotto 4 (pari a 130 µg/m³ 301 µg/m³ e 287 µg/m³ rispettivamente) mentre il cloruro di vinile, rilevato in tutti i lotti di scarica, è stato misurato con la massima concentrazione nel campione L4-I364.

Come è noto il fattore dominante l'emissione di questo tipo di composti è la volatilizzazione diretta dalle sorgenti come solventi industriali, saponi, refrigeranti, vernici e solventi per vernici che possono essere contenuti nei rifiuti conferiti (Duan et al., 2014; Liu et al, 2015). Inoltre, l'evoluzione dell'emissione dei composti alogenanti non è influenzata dai processi di degradazione biologica (Allen et al., 1997) e la presenza di questi composti è solitamente caratteristica per gas emessi da rifiuti di recente e medio-recente conferimento.

### Composti ossigenati

Relativamente alle specie VOC appartenenti ai composti ossigenati si riporta che le concentrazioni di fenoli, sostanze derivate dagli idrocarburi aromatici per la sostituzione di uno o più atomi di idrogeno con gruppi ossidrilici, sono risultate essere inferiori al limite di rilevabilità strumentale in ogni campione analizzato. Le

altre specie indagate invece (alcoli, chetoni, aldeidi, eteri ed esteri) risultano presenti in maniera eterogenea nei campionamenti effettuati. In particolare tutte le specie aldeidiche risultano presenti in concentrazioni significative nei campioni analizzati. Al contrario si riporta che le concentrazioni di 1,4-diossano, acetato di vinile, crotonaldeide, isopropanolo, metil-n-butilchetone, metilmetacrilato e tetraidrofurano risultano inferiori al limite di rilevabilità strumentale in ogni campione e pertanto verranno esclusi dalla successiva trattazione (Tabella 2.45).

Con riferimento ai punti di campionamento (Tabella 2.46) la concentrazione massima di queste specie è stata rilevata in corrispondenza del punto L5-I493 ed il campione effettuato in corrispondenza della sezione esaurita (VD-I189) è quello in cui risultano presenti il maggior numero di questi analiti. Si ricorda che, dall'analisi delle concentrazioni in termini relativi (Figura 2.46), è emerso che il peso delle concentrazioni di composti ossigenati rispetto alle altre specie di VOC è maggiore nelle emissioni campionate sul lotto 5. Si osserva inoltre che, analogamente a quanto osservato per il punto di campionamento L4-I364, anche il punto L5-I493 è stato effettuato in una zona di discontinuità fra il sormonto del lotto 6 attualmente in coltivazione e il lotto 5. Infatti, l'emissione di queste sostanze è fortemente influenzata dallo stadio di degradazione del rifiuto ed una fonte emissiva rilevante è rappresentata in particolare dalla frazione facilmente putrescibile del rifiuto in accordo a quanto osservato dagli autori Scaglia et al. (2011).

*Tabella 2.45: Analisi statistica delle concentrazioni di composti ossigenati [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] per specie -  
Caratterizzazione delle emissioni superficiali*

Analita	No. di osservazioni	No. di valori mancanti	Minimo	Massimo	Mediana	Media	Deviazione standard
1,4-diossano	8	8	-	-	-	-	-
acetato di vinile	8	8	-	-	-	-	-
acetone	8	4	18.00	56.90	25.15	31.30	17.41
acroleina	8	0	0.00	11.90	0.00	2.57	4.84
aldeide acetica	8	0	4.80	48.00	23.50	24.70	13.52
aldeide propionica	8	0	0.00	28.00	4.85	8.92	10.94
butirraldeide e isobutirraldeide	8	0	0.00	310.00	0.00	42.37	108.61
crotonaldeide	8	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
etanolo	8	7	10.10	10.10	10.10	10.10	-
etilacetato	8	7	45.90	45.90	45.90	45.90	-
formaldeide	8	0	11.30	39.00	21.50	23.41	10.44
isopropanolo	8	8	-	-	-	-	-
metil-n-butilchetone	8	8	-	-	-	-	-
metil-ter-butiletere	8	7	85.00	85.00	85.00	85.00	-
metiletilchetone	8	5	3.04	19.80	3.90	8.91	9.44
metilisobutilchetone	8	6	7.40	7.40	7.40	7.40	0.00
metilmetacrilato	8	8	-	-	-	-	-
tetraidrofurano	8	8	-	-	-	-	-
valeraldeide	8	0	0.00	48.00	32.50	25.87	22.65

Tabella 2.46: Analisi statistica delle concentrazioni di composti ossigenati [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] per campione-  
Caratterizzazione delle emissioni superficiali

Campione	No. di osservazioni	No. di valori mancanti	Minimo	Massimo	Mediana	Media	Deviazione standard
L3-I229	19	12	0.00	38.00	0.00	12.14	15.92
L3-I320	19	12	0.00	48.00	0.00	14.86	20.37
L4-I364	19	11	0.00	85.00	20.50	26.46	28.52
L4-I430	19	11	0.00	24.40	2.40	6.55	8.82
L5-I493	19	11	0.00	310.00	10.85	50.26	106.04
L6-I551	19	9	0.00	39.00	12.70	13.72	14.21
VD-I189	19	8	0.00	56.90	20.70	20.68	20.78
VD-I9	19	10	0.00	40.00	3.04	12.30	15.38

Fra i composti organici ossigenati il butanale è il composto rilevato con la concentrazione massima nel campione L5-I493 ( $310 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) (Figura 2.50). In particolare, dato che questa aldeide se esposto all'aria si ossida facilmente ad acido butirrico, è probabile che il campionamento sia stato effettuato proprio in corrispondenza della sorgente emissiva.

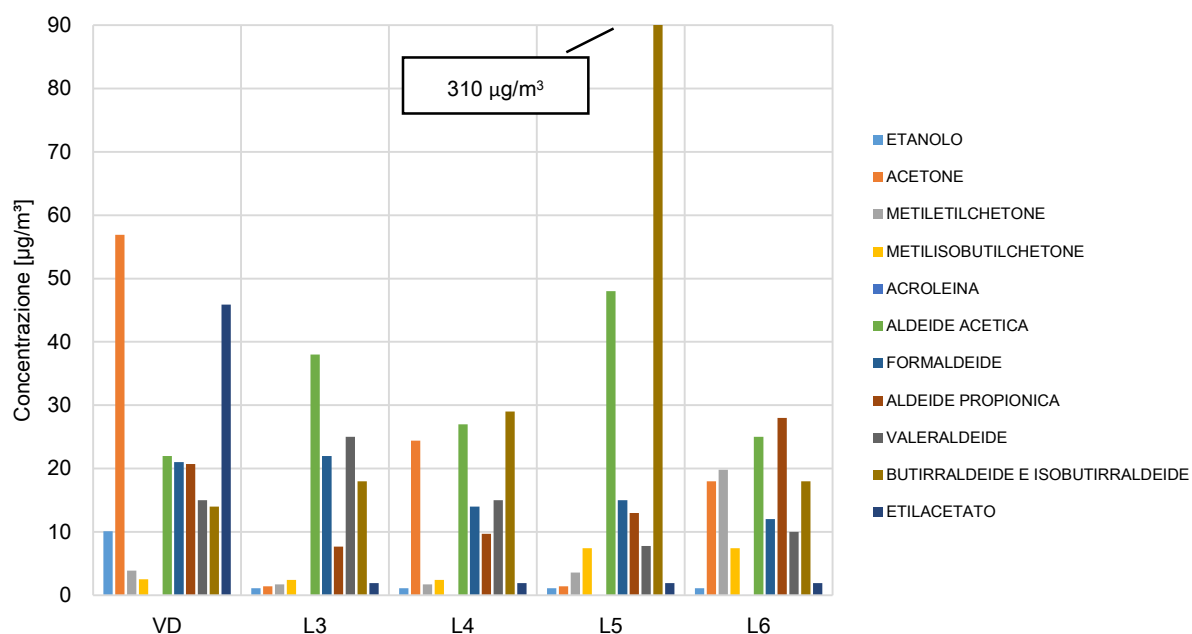


Figura 2.50: Concentrazioni Composti Ossigenati - Caratterizzazione delle emissioni superficiali

Come emerso dall'analisi statistica, numerosi composti ossigenati sono stati misurati in concentrazioni confrontabili in tutti i campioni analizzati. In particolare le aldeidi risultano i composti dominanti in tutte le emissioni caratterizzate. Nei due campioni fatti in corrispondenza della sezione esaurita inoltre vengono rilevate concentrazioni significative anche composti appartenenti alla classe chetoni come l'acetone (presente con una concentrazioni massima di  $56.90 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) e degli alcoli come l'etilacetato, presente con una concentrazione pari a  $45.90 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Secondo quanto riportato dagli autori Parker et al. (2002) che osservano concentrazioni significative di composti ossigenati in campioni di gas prodotto da sezioni di

discarica con almeno tre anni, la presenza di questi composti testimonia che l'età del rifiuto non è necessariamente un buon indicatore della fase della attività biologica presente in una sezione di coltivazione. Tuttavia, dal confronto dei risultati di questo studio e quanto riportato in letteratura scientifica rispetto alla caratterizzazione analitica di emissioni dirette o di campioni di aria prelevati in area di coltivazione in cui è elevata la presenza di rifiuti ancora putrescibili (Duan et al., 2014; Liu et al., 2015), emerge che le concentrazioni rilevate nel presente studio sono piuttosto contenute. Elevate concentrazioni di questi composti, in particolare di acetone, sono state inoltre rilevate anche all'interno della componente convogliata del gas di discarica.

### Composti solforati

Fra i composti solforati ricercati nei campioni attraverso l'analisi GS-MS si riporta che le concentrazioni dei tioli (o mercaptani), composti organici assimilabili ad alcoli in cui l'atomo di ossigeno è sostituito da un atomo di zolfo, risultano inferiori al limite di rilevabilità strumentale nella totalità dei campioni (dato non mostrato). Risultano invece presenti in concentrazioni significative alcuni tioeteri, fra i quali il tiofene è il composto presente nelle maggiori concentrazioni (Tabella 2.49). Le concentrazioni di dietil-solfuro invece sono trascurabili e pertanto non verrà considerato nelle successive trattazioni. Dall'analisi statistica dei composti solforati rispetto alle postazioni di campionamento (Tabella 2.48) è possibile osservare che queste specie non sono presenti in tutti i campioni analizzati e che il campione L4-I364 è fra questi, quello caratterizzato dalle maggiori concentrazioni rilevate e dal maggior numero di tioeteri presenti.

*Tabella 2.47: Analisi statistica delle concentrazioni di composti solforati [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] per specie -  
Caratterizzazione delle emissioni superficiali*

Analita	No. di osservazioni	No. di valori mancanti	Minimo	Massimo	Mediana	Media	Deviazione standard
dietil solfuro	8	8	-	-	-	-	-
dimetilsolfuro	8	5	1.37	9.50	2.29	4.39	4.45
metil etil solfuro	8	7	63.00	63.00	63.00	63.00	-
tiofene	8	6	13.90	67.00	40.45	40.45	37.55

*Tabella 2.48: Analisi statistica delle concentrazioni di composti solforati [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] per campione-  
Caratterizzazione delle emissioni superficiali*

Campione	No. di osservazioni	No. di valori mancanti	Minimo	Massimo	Mediana	Media	Deviazione standard
L3-I229	4	3	13.90	13.90	13.90	13.90	-
L3-I320	4	4	-	-	-	-	-
L4-I364	4	1	9.50	67.00	63.00	46.50	32.11
L4-I430	4	4	-	-	-	-	-
L5-I493	4	4	-	-	-	-	-
L6-I551	4	3	1.37	1.37	1.37	1.37	-
VD-I189	4	4	-	-	-	-	-
VD-I9	4	3	2.29	2.29	2.29	2.29	-

In termini di concentrazione relativa (Figura 2.46) i composti solforati non hanno un peso rilevante fra i VOC rilevati nei campioni analizzati. Osservando inoltre le concentrazioni assolute (Figura 2.51) emerge che queste sono inferiori al limite di rilevabilità strumentale nella maggior parte dei campioni, ad eccezione dei flussi emessi in corrispondenza del punto L4-I364 in cui sono stati rilevati il metiletilsolfo e il tiofene con una concentrazione rispettivamente pari a  $63 \mu\text{g}/\text{m}^3$  e  $67 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

I composti organici solforati possono essere naturalmente presenti negli scarti alimentari o possono essere prodotti nelle fasi iniziali dei processi di degradazione (Kim et al., 2009, Landaud et al., 2008). Lo zolfo contenuto negli scarti alimentari è infatti trasformato in composti volatili solforati durante la fermentazione e quindi emesso, primariamente come dimetildisolfuro (Wu et al., 2010). Questo tipo di composti si generano durante la decomposizione aerobica, mentre durante i processi anaerobici viene principalmente emesso l'idrogeno solforato (Duan et al., 2014). I risultati confermano quanto precedentemente osservato per questo campione, ovvero la presenza nel punto di campionamento delle emissioni di rifiuti di recente conferimento.

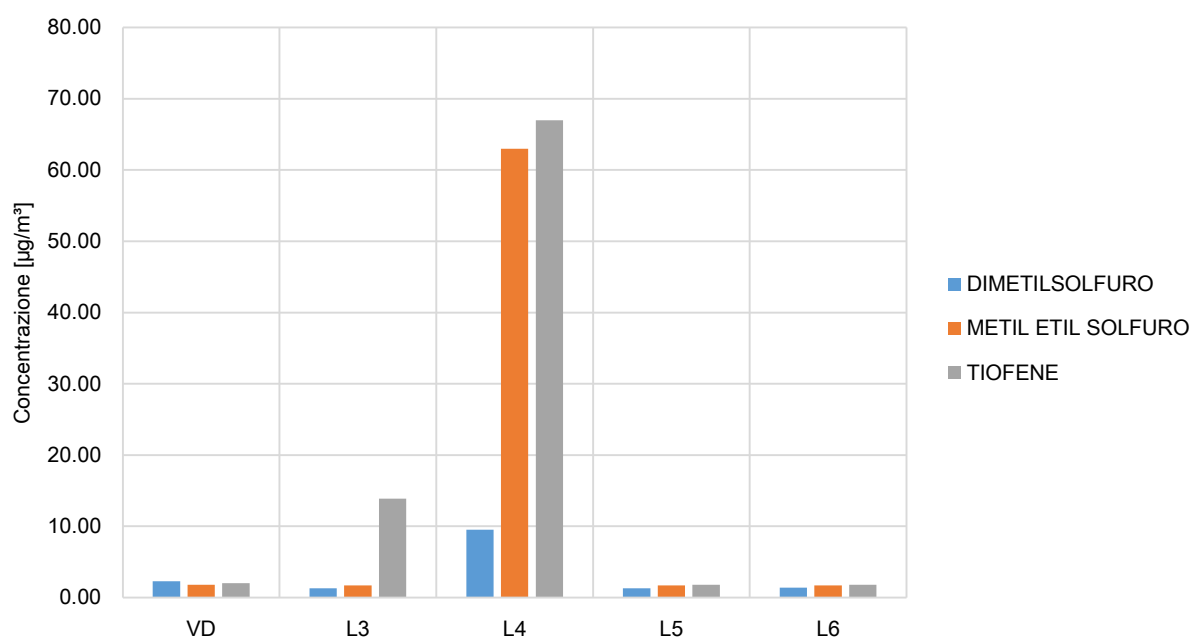


Figura 2.51: Concentrazioni Composti Solforati - Caratterizzazione delle emissioni superficiali

### Composti azotati

Nei campioni analizzati non sono rilevate concentrazioni significative di composti appartenenti alla classe dei composti organici azotati (Tabella 2.49). In particolare le concentrazioni di ammine alifatiche, composti derivanti dalla dall'ammoniaca, sono inferiori al limite di rilevabilità strumentale in tutti i campioni analizzati, compreso quello effettuato sul gas di scarica estratto e avviato a recupero. Questi composti sono particolarmente maleodoranti e possono essere prodotti dalla decarbossilazione degli amminoacidi e delle

proteine in condizioni anaerobiche da parte di numerosi batteri, generalmente a valori di pH bassi (APAT, 2003).

*Tabella 2.49: Analisi statistica delle concentrazioni di composti azotati [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] per specie - Caratterizzazione delle emissioni superficiali*

Analita	No. di osservazioni	No. di valori mancanti	Minimo	Massimo	Mediana	Media	Deviazione standard
metilammina	8	8	-	-	-	-	-
etilammina	8	8	-	-	-	-	-
dimetilammina	8	8	-	-	-	-	-
isopropilammina	8	8	-	-	-	-	-
n-propilammina	8	8	-	-	-	-	-
n-butilammina	8	8	-	-	-	-	-
isobutilammina	8	8	-	-	-	-	-
dietilammina	8	8	-	-	-	-	-
esilammina	8	8	-	-	-	-	-

### **Silossani**

Come è possibile verificare dai valori riportati in Tabella 2.52, le concentrazioni di silossani, composti derivanti dalla combinazione di silicio, ossigeno ed un alcano, particolarmente temuti nel trattamento termico del gas di scarica a causa dei danni che possono procurare ai motori, sono inferiori al limite di rilevabilità strumentale in tutti i campioni ad eccezione dei campioni L4-I364 e L3-I229 in cui si rilevano concentrazioni significative di octametilciclotetrasilossano ( $4.2 \text{ mg}/\text{m}^3$  e  $0.69 \text{ mg}/\text{m}^3$ ), a conferma della natura particolarmente emissiva dei punti su cui sono stati effettuati i campionamenti. L'emissione di questi composti avviene principalmente per volatilizzazione diretta dal rifiuto, in particolare questi risultano presenti in diverse tipologie di cosmetici e prodotti per l'igiene personale.

*Tabella 2.50: Analisi statistica delle concentrazioni di silossani [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] per specie - Caratterizzazione delle emissioni superficiali*

Analita	No. di osservazioni	No. di valori mancanti	Minimo	Massimo	Mediana	Media	Deviazione standard
esametilciclotrisilossano	8	8	-	-	-	-	-
decametilciclopentasilossano	8	8	-	-	-	-	-
decametiltetrasilossano	8	8	-	-	-	-	-
octametilciclotetrasilossano	8	5	4.2	0.69	2.45	2.45	2.48
dodecametilpentasilossano	8	8	-	-	-	-	-
octametiltrisilossano	8	8	-	-	-	-	-

## Terpeni

Relativamente ai terpeni, composti alchenici costituiti da multipli dell'unità isoprenica particolarmente osmogeni, si osserva che, ad esclusione del beta-pinene, sono presenti in concentrazioni significative in numerosi campioni (Tabella 2.51). In particolare la concentrazione massima è rilevata per l'alfa-pinene nel campione prelevato in corrispondenza del punto L4-I364, mentre il campione L3-I229 è quello in cui sono presenti il maggior numero di analiti (Tabella 2.52).

Tabella 2.51: Analisi statistica delle concentrazioni di terpeni per specie - Caratterizzazione delle emissioni superficiali

Analita	No. di osservazioni	No. di valori mancanti	Minimo	Massimo	Mediana	Media	Deviazione standard
limonene	8	1	8.00	2010.00	33.80	468.057	777.72
alfa-pinene (+)	8	2	3.17	4900.00	68.80	1340.36	2106.31
beta-pinene (+)	8	7	1230.00	1230.00	1230.00	1230.00	

Tabella 2.52: Analisi statistica delle concentrazioni di terpeni per campione- Caratterizzazione delle emissioni superficiali

Campione	No. di osservazioni	No. di valori mancanti	Minimo	Massimo	Mediana	Media	Deviazione standard
L3-I229	3	0	1230.00	2990.00	2010.00	2076.67	881.89
L3-I320	3	2	8.00	8.00	8.00	8.00	-
L4-I364	3	1	1050.00	4900.00	2975.00	2975.00	2722.36
L4-I430	3	3	-	-	-	-	-
L5-I493	3	1	33.60	134.00	83.80	83.80	70.99
L6-I551	3	1	11.40	33.80	22.60	22.60	15.84
VD-I189	3	1	3.17	26.00	14.59	14.59	16.14
VD-I9	3	1	14.60	104.00	59.30	59.30	63.22

Le concentrazioni dei composti terpenici misurate nei campioni prelevati in corrispondenza del lotto 3 sono maggiori rispetto a quelle misurate per gli altri composti. L'alfa-pinene è il composto dominante, presente con una concentrazione massima di 4,900  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  nel campione L4-I364 e con una concentrazione pari a 2,990  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  nel campione L3-I229 (Figura 2.52). Concentrazioni significative di limonene sono rilevate sempre in questi due campioni ed in particolare 2,010  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  nel campione L3-I229 e 1,050  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  nel campione L4-I364. Le concentrazioni osservate, se confrontate con quanto riportato in letteratura per campionamenti effettuati in vasca di coltivazione (Liu et al., 2015), risultano comunque piuttosto contenute. Infatti i terpeni, ed in particolare il limonene, sono generalmente considerati quali composti indicatori di rifiuti freschi (Davoli et al., 2003; Sadowska-Rociek et al., 2009). Grandi quantità di questi composti vengono generati ed emessi in aria nelle fasi iniziali dei processi di decomposizione dei rifiuti, mentre la loro concentrazione diminuisce rapidamente con la biodegradazione (Duan et al., 2014). A parte la diretta volatilizzazione, che può avvenire da fonti antropogeniche come deodoranti per aria, il limonene viene di

norma emesso da frutta e verdura presente negli scarti alimentari (Komillis et al., 2004; Pierucci et al., 2005) o può essere emesso da i microrganismi aerobici come composto metabolico intermedio (Eitzer, 1995).

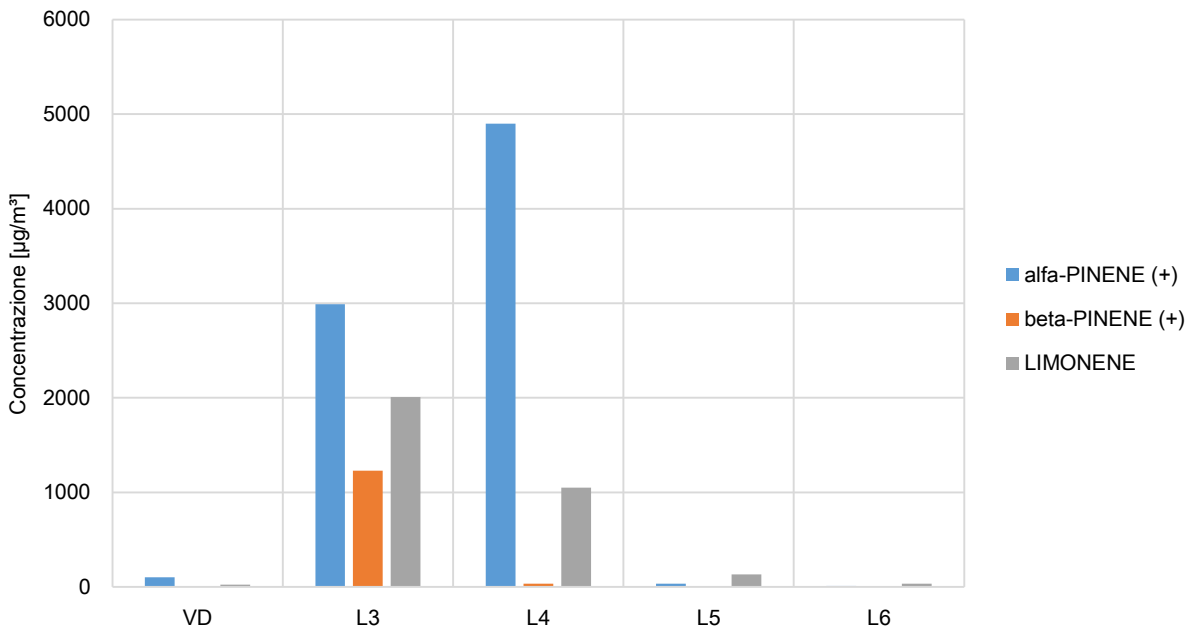


Figura 2.52: Concentrazioni Terpeni - Caratterizzazione delle emissioni superficiali

## Discussione

A sintesi di quanto emerso dall'analisi delle concentrazioni rilevate nei campioni dei flussi emessi prelevati in corrispondenza dei punti maggiormente emissivi per ogni lotto in coltivazione, risulta utile analizzare i rapporti fra le specie chimiche rilevate in concentrazioni significative in forma grafica tramite i diagrammi ternari.

Confrontando il diagramma relativo ai composti idrocarburici (Figura 2.53) si osserva che i campioni analizzati si collocano in posizioni diverse all'interno dello spazio individuato dalle concentrazioni delle tre specie considerate. La maggior parte dei flussi emissivi è caratterizzata da una bassa presenza della frazione aromatica, che conta per tutti i campioni per meno del 20% della frazione idrocarburica totale, ad eccezione del campione L3-I229 in cui gli aromatici sono la classe idrocarburica prevalente associata a quella alifatica a catena lunga (C10-C12). Questo conferma quanto osservato precedentemente, ovvero la presenza in quest'area della discarica di fenomeni emissivi importanti che indicano processi di degradazione significativi all'inizio della fase anaerobica stabile. All'interno della fascia individuata dalla bassa presenza di idrocarburi aromatici (< 20%), i campioni si collocano prevalentemente in uno spazio in cui la maggioranza della frazione idrocarburica rilevata (tra il 60% e l'80%) è quella a catena corta C5-C9 ad eccezione dei campioni effettuati in corrispondenza della sezione esaurita (VD-I189 e VD-I9). La dominanza degli alcani nei flussi campionati dipende quindi sia dalla composizione dei rifiuti che dall'avanzamento del processo di degradazione e potrebbe essere in parte dovuta alla presenza di



ossigeno che limita la produzione di metano con la produzione di idrocarburi con un minor peso molecolare e una minore solubilità (Tassi et al., 2009) con la predominanza nelle emissioni prodotte dai lotti più recenti di idrocarburi a catena corta. Il campione B, ovvero il campione della componente convogliata del gas discarica, ha caratteristiche che si collocano nel grafico in spazi intermedi compresi fra quelli individuati per i campioni delle emissioni superficiali, spostato verso le zone in cui ricadono la maggior parte dei flussi emissivi campionati.

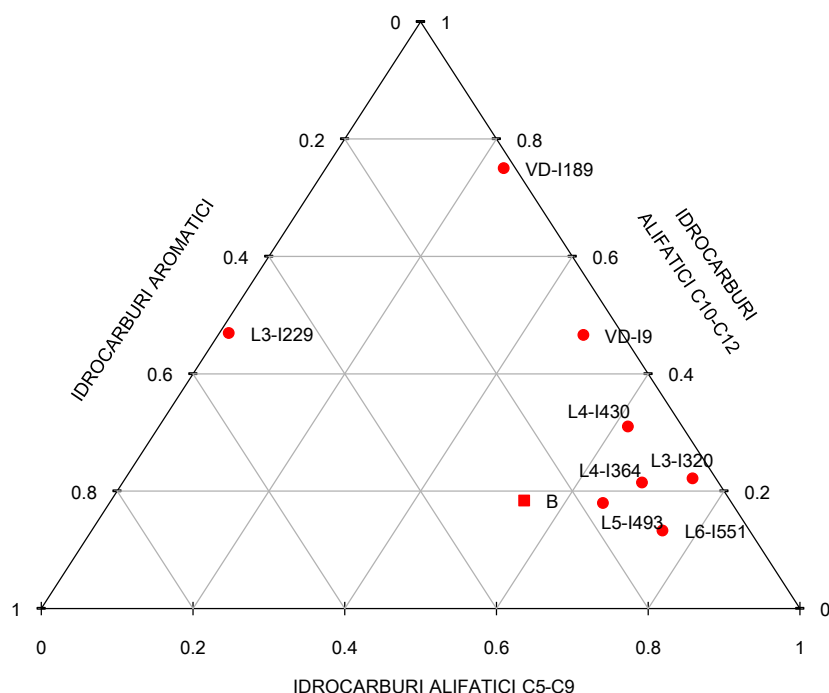


Figura 2.53: Diagramma triangolare Idrocarburi aromatici-alifatici catena lunga-alifatici catena corta - Caratterizzazione delle emissioni superficiali

Nel diagramma ternario in Figura 2.54 si confrontano tre classi di VOC (composti solforati, composti organo-alogenati e composti ossigenati) considerando le concentrazioni delle specie traccianti per la classe considerata. Tutti i campioni risultano caratterizzati da basse concentrazioni di composti solforati, composti che vengono solitamente emessi da processi di degradazione in condizioni aerobiche, il dimetilsolfuro pesa infatti fra lo 0 e il 20% dei composti considerati. Nello spazio individuato dal grafico inoltre si individua una separazione fra le emissioni campionate in corrispondenza dei punti L3-I229 e L4-I364 e gli altri campioni. In questi due campioni infatti la presenza di composti organo-alogenati è più rilevante rispetto alle concentrazioni dei composti ossigenati, indicando che nei due punti di campionamento sono presenti fenomeni di volatilizzazione diretta dalle sorgenti e quindi la presenza di rifiuti di recente conferimento (Knox, 1990). La significativa rilevanza delle concentrazioni di composti ossigenati, riportata in letteratura come caratteristica per aree di coltivazione recente in cui risultano ancora presenti concentrazioni di ossigeno, è sicuramente anomala per il campione prelevato nella sezione esaurita dell'impianto di discarica VD-I189.

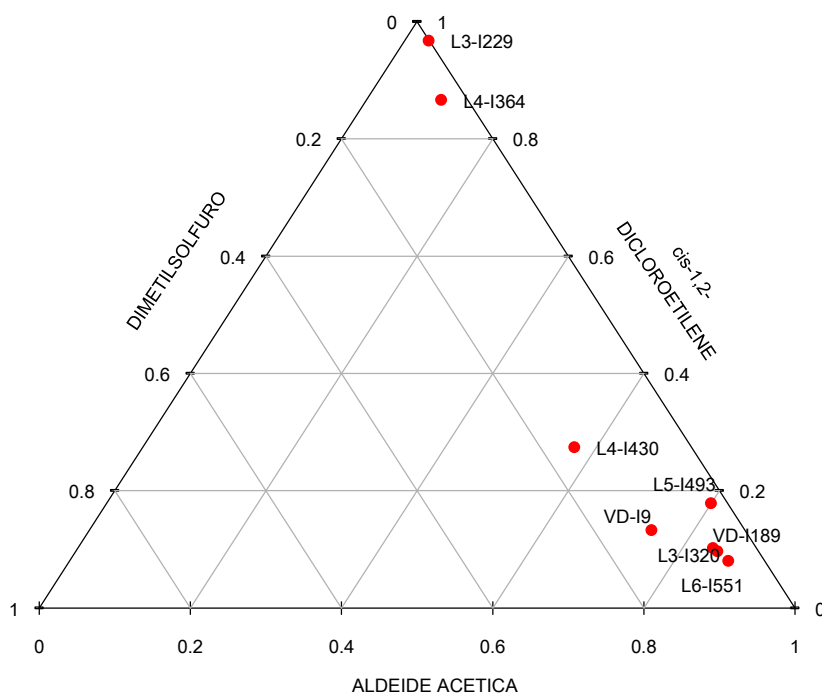


Figura 2.54: Diagramma triangolare composti solforati (dimetilsolfuro) - composti organo-alogenati (cis-1,2 dicloroetilene) - composti ossigenati (aldeide acetica) - Caratterizzazione delle emissioni superficiali

### 2.3.2.3 Analisi delle concentrazioni di odore

Come precedentemente riportato, nella giornata del 22 giugno, in corrispondenza dei punti in cui sono state effettuate le misure con camera di accumulo dinamica sono stati prelevati dei campioni di aria ambiente per la determinazione delle concentrazioni di odore. Di seguito si riportano le concentrazioni misurate con il metodo della olfattometria dinamica e le condizioni di campionamento utili alla loro analisi (Tabella 2.53).

Tabella 2.53: Sunto delle concentrazioni di odore rilevate - Caratterizzazione delle emissioni superficiali

Sorgente	Punto Campionamento	Orario del prelievo	Direzione e velocità del vento [m/s]*	Concentrazione di Odore
				[UO/Nm <sup>3</sup> ]
Sezione esaurita - VD	VD-I189	10:20	2.2 (SE)	110
	VD-I9	11:10	3.5 (SSE)	96
Lotto 3 - L3	L3-I320	12:20	3.6 (SSE)	96
	L3-I229	15:20	7.6 (SSE)	510
Lotto 4 - L4	L4-I364	13:00	4 (S)	41,000
	L4-I430	16:40	7.2 (S)	160
Lotto 5 - L5	L5-I493	17:00	7.2 (S)	120
Lotto 6 - L6	L6-I551	18:00	8 (SSE)	1,200

\*la centralina meteo è stata installata sul tetto dell'edificio che ospita gli uffici all'ingresso principale dell'impianto

Ogni campione di aria effettuato in corrispondenza dei punti emissivi è caratterizzato da una concentrazione di odore significativa; la massima concentrazione di odore è stata rilevata per i campioni L4-I364 (41,000 UO/Nm<sup>3</sup>), L6-I551 (1,200 UO/Nm<sup>3</sup>) e L3-I229 (510 UO/Nm<sup>3</sup>). Gli altri campioni invece sono caratterizzati da concentrazioni confrontabili e comprese fra 96 e 160 UO/Nm<sup>3</sup>. Tali concentrazioni risultano inferiori a 300 UO/Nm<sup>3</sup> che rappresenta il limite per le emissioni odorigene imposte in numerose regioni italiane in sede di autorizzazione degli impianti di trattamento della frazione organica (APAT, 2003).

Confrontando i risultati ottenuti con quanto riportato da APAT (2003) che presenta le risultanze di un progetto di ricerca nazionale volto alla caratterizzazione attraverso misure olfattometriche delle emissioni diffuse e convogliate da impianti di trattamento rifiuti, emerge che le concentrazioni misurate in corrispondenza dei punti VD-I9, VD-I189, L3-I320, L5-I493 e L4-I430 sono inferiori sia a quelle rilevate per zone con rifiuti totalmente coperti (185-1,731 UO/m<sup>3</sup>) che a misurate in corrispondenza dei lotti esauriti della discarica (202-370 UO/m<sup>3</sup>). Le concentrazioni rilevate nei campioni L6-I551 e L3-I229 sono invece caratteristiche per aree dove sono presenti rifiuti freschi (1,029-4,117 UO/m<sup>3</sup>) o parzialmente ricoperti (311-2,997 UO/m<sup>3</sup>). La concentrazione massima rilevata (L4-I364) invece è confrontabile con le concentrazioni riportate da APAT (2003) come riscontrabili in corrispondenza dei pozzi di estrazione del biogas (595-117,377 UO/m<sup>3</sup>) e della vasca di percolato (21,160-32,000 UO/m<sup>3</sup>).

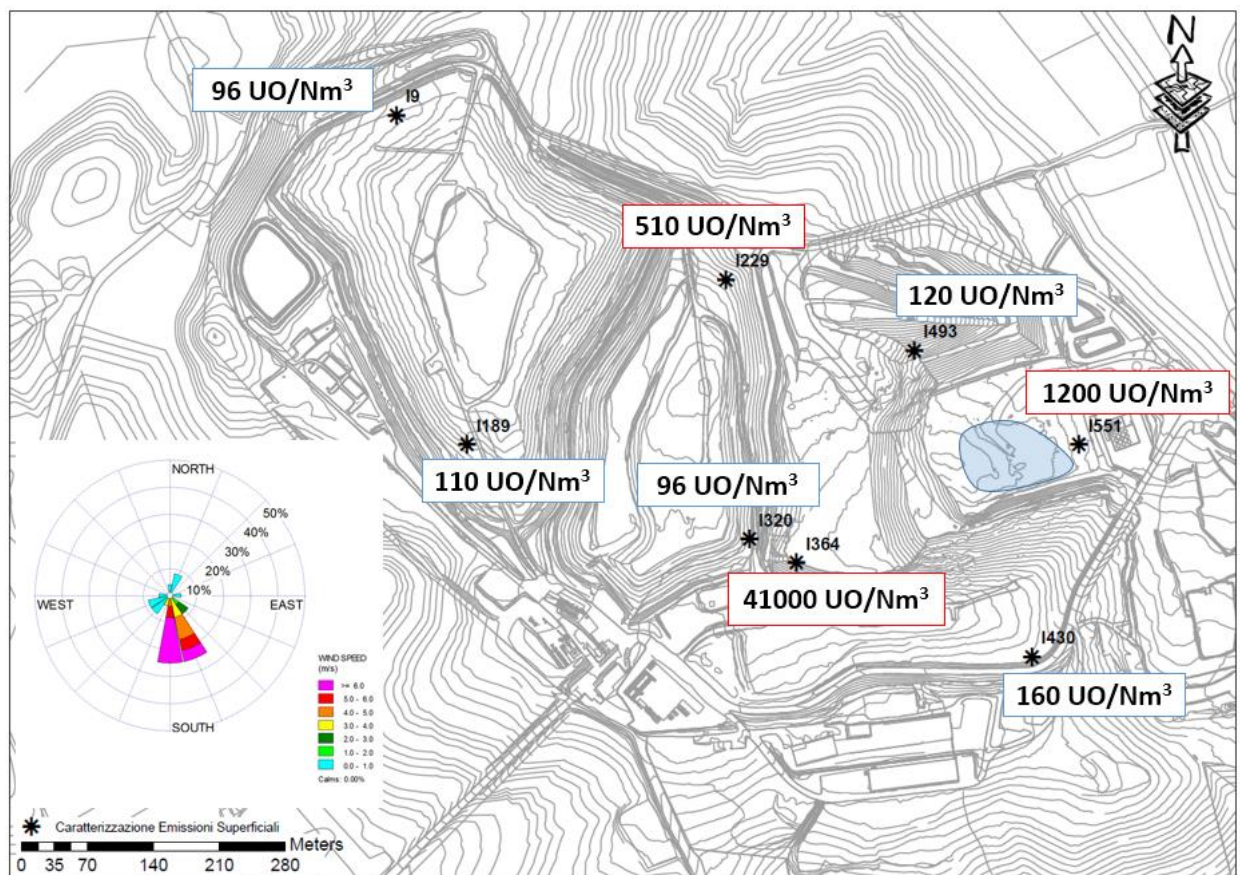


Figura 2.55: Sunto delle concentrazioni di odore rilevate - Caratterizzazione delle emissioni superficiali

Sulla base dei risultati ottenuti e considerando le condizioni anemometriche presenti rappresentate dalla rosa dei venti in Figura 2.55, è possibile supporre che le concentrazioni di odore misurate in corrispondenza dei punti L4-I364, L6-I551 e L3-I229 siano determinate dalle condizioni che si possono verificare in corrispondenza della vasca di coltivazione. Infatti, con il vento proveniente dalla direzione Nord, le caratteristiche orografiche dell'impianto oggetto di studio ed in particolare posizione del lotto 4, determinano nell'area di coltivazione una calma di vento che spiega l'elevata concentrazione misurata nel punto L4-I364. Questo punto si trova infatti in un'area leggermente depressa fra il lotto 3 ed il lotto 4. Nel punto L3-I320 infatti, posto a poca distanza ma ad una quota superiore, le concentrazioni di odore sono trascurabili. Inoltre, per le condizioni di miscelamento dell'aria che si vengono a formare in corrispondenza dell'area di coltivazione il punto L5-I493, pur essendo prossimo all'area di conferimento, risulta non esposto alle emissioni odorigene mentre risulta esposto il punto L3-I229, probabilmente perché i flussi emessi dall'area di conferimento e dai rifiuti si convogliano e lasciano la zona di coltivazione attraverso l'area compresa fra la scarpata del lotto 3 e del lotto 5.

In Figura 2.56 si riporta il diagramma triangolare delle concentrazioni delle specie VOC con bassa soglia olfattiva. In particolare in letteratura troviamo concentrazioni pari a  $2.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  per il dimetilsolfuro (Ruth, 1986),  $109 \mu\text{g}/\text{m}^3$  per l'alfa-pinene e  $15.76 \mu\text{g}/\text{m}^3$  per il pentanale (Nagata, 2003).

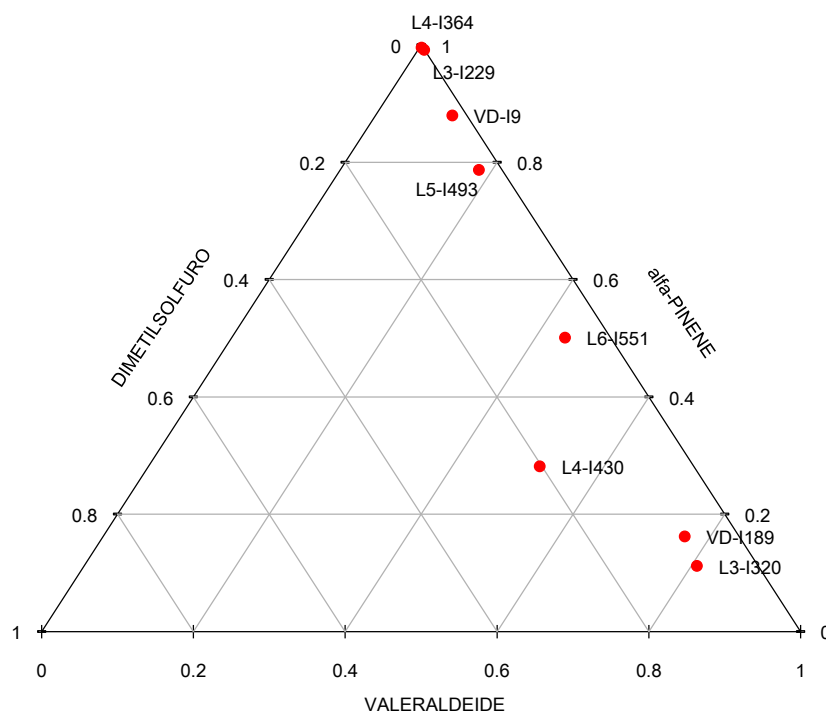


Figura 2.56: Diagramma triangolare composti a bassa soglia olfattiva dimetilsolfuro - alfa-pinene - valeraldeide - Caratterizzazione delle emissioni superficiali

Leggendo la collocazione dei campioni nello spazio del diagramma ternario e considerando le concentrazioni di odore rilevate con le tecniche di olfattometria dinamica si osserva che:

- Non vi è una chiara correlazione fra le concentrazioni dei VOC a bassa soglia olfattiva rilevate nei campioni dei flussi emissivi e le concentrazioni di odore rilevate in corrispondenza dei punti di campionamento, ovvero i campioni caratterizzati da elevate concentrazioni di odore (L3-I229, L4-364 e L5-I551) non si collocano in uno spazio ben definito del diagramma rispetto agli altri campioni;
- Le concentrazioni di dimetilsolfuro sono ininfluenti sul carico osmogeno del campione; tutti i campioni, indipendentemente dalle relative caratteristiche olfattometriche, si dispongono infatti in una zona del diagramma relativa a basse concentrazioni relative di questo composto;
- Due dei campioni in cui sono state rilevate le maggiori concentrazioni di odore (L4-I364 e L3-I229) si collocano in uno spazio in cui la concentrazione relativa delle aldeidi risulta non significativa mentre è elevato il peso dei composti terpenici. Per il campione L6-I51, in cui si rilevano concentrazioni di odore pari a 1,200 UO/m<sup>3</sup>, è caratterizzato invece da una equivalenza fra questi due specie di VOC.

#### 2.3.2.4 Stima delle emissioni superficiali

A partire dalle concentrazioni rilevate è stato possibile stimare per ogni sostanza un valore del flusso specifico secondo il bilancio di massa precedentemente riportato (Figura 2.5).

Come emerso dall'analisi statistica dei risultati ottenuti dalla caratterizzazione chimica dei campioni, per numerose specie le concentrazioni rilevate sono inferiori al relativo limite di rilevabilità strumentale. Il limite di rilevabilità del metodo analitico, definito come la concentrazione limite oltre la quale si ha un segnale strumentale significativamente differente dal segnale del rumore di fondo, è determinato in funzione di vari parametri fra cui la durata ed il volume aspirato, le condizioni ambientali di campionamento, la pulizia del bianco di riferimento ed il limite strumentale delle macchine utilizzate. I dati inferiori a tale limite possono essere trattati statisticamente in vari modi, anche se non esistono procedure generali applicabili in tutti i casi. In particolare rispetto a quanto riportato dalla U.S. EPA (2002), a seconda della percentuale di misure non rilevabili possono essere adottate le procedure richiamate in Tabella 2.54.

*Tabella 2.54: Metodi statistici per il trattamento dei dati inferiori al limite di rilevabilità (Troiani, 2003)*

Percentuale dati minori al RL	Metodo consigliato
< 15%	Metodo della sostituzione semplice
15% - 90%	Metodi della distribuzione: metodo di Cohen, metodo della mediana, metodo della media troncata, metodo della media e deviazione standard
>50% - 90%	Metodo di Aitchinson. Test delle proporzioni

In base ai dati ottenuti e agli obiettivi dello studio, è stato ritenuto esaustivo per la presentazione dei risultati ottenuti, considerare come specie caratterizzanti le emissioni campionate quelle che risultano presenti in almeno uno dei campioni effettuati. Agli analiti considerati, quando non rilevati, si è scelto cautelativamente di assegnare di un valore pari al limite di rilevabilità secondo il metodo della sostituzione (Troiani, 2003). Tali valori sono riportati in Tabella 2.55 in caselle con campitura grigio scuro. Per i lotti di discarica in cui sono stati effettuati due campionamenti, il flusso specifico considerato come rappresentativo del modulo è stato cautelativamente assunto pari a quello massimo rilevato. Il caso in cui in uno dei due punti la concentrazione della sostanza sia risultata essere inferiore al limite di rilevabilità viene segnalato in Tabella 2.55 dalla campitura grigio chiaro.

*Tabella 2.55: Stima dei flussi specifici dei composti in traccia - Caratterizzazione delle emissioni superficiali (CONTINUA)*

Idrocarburi alifatici [ $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{s}$ ]					
Analita	VD	L3	L4	L5	L6
idrocarburi alifatici c5-c9	2.46E-02	5.60E-03	1.94E+00	2.68E-02	5.00E-02
idrocarburi alifatici c10-c12	2.94E-02	2.06E-01	6.08E-01	7.40E-03	8.80E-03
n-butano	2.11E-04	1.31E-02	1.41E-02	2.34E-04	3.15E-05
isoottano	4.30E-05	1.45E-03	9.15E-03	3.15E-05	1.35E-05
n-eptano	8.95E-05	1.56E-03	4.75E-03	4.75E-05	4.85E-05
n-esano	9.75E-05	5.00E-03	4.55E-03	7.10E-05	1.24E-04
n-nonano	9.70E-05	1.49E-03	7.45E-03	7.40E-05	1.50E-05
n-pentano	7.35E-05	3.10E-03	2.67E-03	1.62E-04	1.91E-04
n-decano	4.95E-04	6.40E-03	3.25E-02	4.50E-04	4.45E-05
n-dodecano	8.50E-04	3.50E-05	3.50E-05	3.50E-05	3.50E-05
isopentano	1.21E-04	6.10E-03	1.70E-03	6.75E-04	1.64E-04
n-ottano	1.13E-04	5.05E-03	7.30E-03	4.55E-05	2.35E-05
n-undecano	2.25E-03	4.25E-03	1.51E-02	3.70E-04	3.20E-05
cicloesano	1.05E-05	1.00E-05	1.00E-05	1.00E-05	1.00E-05
propilene	3.90E-04	1.59E-02	9.20E-03	1.40E-04	1.29E-04
Idrocarburi aromatici [ $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{s}$ ]					
Analita	VD	L3	L4	L5	L6
benzene	5.25E-05	1.15E-03	9.95E-03	3.80E-05	1.20E-05
toluene	1.11E-04	2.65E-02	1.26E-02	5.05E-04	1.07E-03
stirene	2.90E-05	4.90E-05	1.79E-04	2.47E-05	2.43E-05
xileni	1.14E-04	2.44E-02	1.75E-02	9.70E-04	6.76E-04
o-xilene	4.95E-05	4.10E-03	1.75E-02	1.85E-04	1.11E-04
m-xilene	3.20E-05	1.02E-02	1.25E-05	3.95E-04	2.85E-04
p-xilene	3.20E-05	1.02E-02	1.25E-05	3.95E-04	2.85E-04
(m+p) xileni	6.40E-05	2.03E-02	2.50E-05	7.85E-04	5.65E-04
etilbenzene	3.95E-04	4.90E-03	3.15E-02	2.38E-04	1.53E-04
1,2,4-trimetilbenzene	5.85E-05	4.90E-04	8.00E-03	1.40E-04	1.45E-05
1,3,5-trimetilbenzene	3.50E-05	1.45E-03	4.10E-03	5.35E-05	1.45E-05
1,2,3-trimetilbenzene	7.80E-05	6.10E-04	5.95E-03	1.02E-04	2.50E-05
isopropilbenzene	2.29E-05	3.95E-04	2.75E-03	2.02E-05	1.45E-05
n-propil benzene	1.50E-05	1.46E-04	5.55E-04	2.41E-05	1.40E-05
4-etiltoluene	1.55E-05	2.18E-04	5.85E-04	4.10E-05	1.45E-05
4-isopropil toluene	2.95E-04	3.90E-04	1.73E-02	2.06E-04	3.25E-05
naftalene	5.95E-04	9.65E-05	2.66E-04	1.45E-04	1.41E-04

Tabella 54: Stima dei flussi specifici dei composti in traccia - Caratterizzazione delle emissioni superficiali

Analita	Composti organo-alogenati [ $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{s}$ ]				
	VD	L3	L4	L5	L6
bromodichlorometano	2.10E-05	5.95E-05	1.95E-05	1.95E-05	1.95E-05
cloroformio	6.50E-04	1.51E-03	1.44E-03	1.40E-05	1.40E-05
dichlorodifluorometano	3.45E-05	1.45E-05	6.15E-05	5.45E-05	1.95E-05
trichlorofluorometano	1.65E-05	3.40E-05	1.55E-05	9.30E-05	2.67E-05
clorometano	1.24E-05	6.00E-06	7.35E-06	6.00E-06	6.00E-06
benzilcloruro	1.65E-05	1.55E-05	7.60E-05	1.55E-05	1.55E-05
clorobenzene	1.45E-05	1.35E-05	2.23E-04	1.35E-05	1.35E-05
cis-1,2-dichloroetilene	1.25E-05	5.75E-03	1.18E-03	5.35E-05	1.15E-05
1,3-dichlorobenzene	3.60E-05	5.45E-05	3.65E-05	1.75E-05	1.75E-05
1,4-dichlorobenzene	1.90E-05	1.75E-05	2.12E-04	1.75E-05	1.75E-05
1,2-dichloropropano	1.45E-05	1.56E-04	1.35E-05	3.60E-05	1.35E-05
1,1-dichloroetilene	1.25E-05	1.12E-04	4.10E-05	1.15E-05	1.15E-05
trans-1,2-dichloroetilene	1.20E-05	1.08E-04	1.15E-05	1.15E-05	1.15E-05
tetrachloroetilene	2.10E-05	4.00E-04	1.14E-04	6.40E-05	1.95E-05
trichloroetilene	1.65E-05	1.48E-04	4.20E-05	1.99E-05	1.55E-05
cloruro di vinile	1.20E-04	2.66E-04	1.51E-03	1.50E-05	6.55E-04
Analita	Composti ossigenati [ $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{s}$ ]				
	VD	L3	L4	L5	L6
etanolo	5.05E-05	5.50E-06	5.50E-06	5.50E-06	5.50E-06
acetone	2.85E-04	7.00E-06	1.22E-04	7.00E-06	9.00E-05
metiletilchetone	1.95E-05	8.50E-06	8.50E-06	1.80E-05	9.90E-05
metilisobutilchetone	1.25E-05	1.20E-05	1.20E-05	3.70E-05	3.70E-05
acroleina	2.85E-08	3.80E-08	2.80E-08	3.50E-08	3.80E-08
aldeide acetica	1.10E-04	1.90E-04	1.35E-04	2.40E-04	1.25E-04
formaldeide	1.05E-04	1.10E-04	7.00E-05	7.50E-05	6.00E-05
aldeide propionica	1.04E-04	3.85E-05	4.85E-05	6.50E-05	1.40E-04
valeraldeide	7.50E-05	1.25E-04	7.50E-05	3.90E-05	5.00E-05
butirraldeide e isobutirraldeide	7.00E-05	9.00E-05	1.45E-04	1.55E-03	9.00E-05
etilacetato	2.30E-04	9.50E-06	9.50E-06	9.50E-06	9.50E-06
Analita	Composti solforati [ $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{s}$ ]				
	VD	L3	L4	L5	L6
dimetilsolfuro	1.15E-05	6.50E-06	4.75E-05	6.50E-06	6.85E-06
metil etil solfuro	9.00E-06	8.50E-06	3.15E-04	8.50E-06	8.50E-06
tiofene	1.00E-05	6.95E-05	3.35E-04	9.00E-06	9.00E-06
Analita	Terpeni [ $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{s}$ ]				
	VD	L3	L4	L5	L6
alfa-pinene (+)	5.20E-04	1.50E-02	2.45E-02	1.68E-04	5.70E-05
beta-pinene (+)	9.50E-06	6.15E-03	1.80E-04	9.00E-06	9.00E-06
limonene	1.30E-04	1.01E-02	5.25E-03	6.70E-04	1.69E-04
Analita	Silossani [ $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{s}$ ]				
	VD	L3	L4	L5	L6
octametilciclotetrasilossano	1.64E-03	1.38E-02	8.40E-02	1.64E-03	1.64E-03

La stima delle emissioni odorigene per ogni lotto di coltivazione è stata effettuata a partire dal dato della concentrazione di odore rilevata nei campioni di aria prelevati in corrispondenza dei punti emissivi e dalla stima del flusso specifico di gas di scarica emesso dalla copertura precedentemente stimato (Tabella 2.34).

Per ogni lotto è stata quindi considerata, cautelativamente, la concentrazione di odore massima rilevata che è stata moltiplicata per il flusso di gas di scarica emesso al fine di stimare un flusso di odore emesso dalla copertura di ciascun lotto. In Tabella 2.56 si riportano i risultati delle stime effettuate.

*Tabella 2.56: Stima del flusso specifico delle sostanze odorigene - Caratterizzazione delle emissioni superficiali*

Sorgente	Concentrazione di Odore	Emissione Odore
	[UO/Nm <sup>3</sup> ]	[UO/m <sup>2</sup> s]
Sezione esaurita - V	110	2.62E-05
Lotto 3 - L3	510	2.26E-04
Lotto 4 - L4	41,000	1.18E-02
Lotto 5 - L5	120	1.15E-04
Lotto 6 - L6	1,200	1.47E-03

In Tabella 2.57 si riassumono i risultati in termini di sostanza emessa dalle coperture dai moduli di scarica, utili alla caratterizzazione delle emissioni superficiali ed al confronto con le altre sorgenti emissive presenti in impianto. I valori riportati sono ottenuti a partire dai flussi specifici stimati per quelle sostanze presenti in tutti i lotti di coltivazione e le superfici emissive potenziali di ciascun lotto riportate in Tabella 2.34. In particolare si riportano i quantitativi emessi come la somma delle emissioni stimate per ogni lotto di scarica.

*Tabella 2.57: Stima delle emissioni diffuse dalle coperture - Caratterizzazione delle emissioni superficiali*

Inquinante	U.M.	
CH <sub>4</sub>	[g/h]	179,212
H <sub>2</sub> S	[g/h]	8.6
VOC	[g/h]	648
Idrocarburi alifatici c5-c9	[g/h]	387.5
Idrocarburi alifatici c10-c12	[g/h]	192.4
Benzene	[g/h]	2.2
Toluene	[g/h]	10.8
Stirene	[g/h]	0.07
Xileni	[g/h]	11.0
Etilbenzene	[g/h]	7.6
Naftalene	[g/h]	0.4
Cloruro di vinile	[g/h]	0.57
Aldeide acetica	[g/h]	0.19
Formaldeide	[g/h]	0.12
Alfa-pinene (+)	[g/h]	9.38
Limonene	[g/h]	4.22
Odori	[kUO/h]	2,627.584



## 2.3.3 Emissioni convogliate

### 2.3.3.1 Caratterizzazione delle emissioni convogliate prodotte dall'impianto di selezione dei RSU

Per la caratterizzazione delle emissioni prodotte dall'impianto di selezione dei RSU sono stati effettuati due campionamenti in corrispondenza di camini di emissione dell'impianto di trattamento dell'aria aspirata dai locali di lavorazione dei rifiuti e dall'edificio di ricezione degli stessi.

In particolare il punto di campionamento delle arie provenienti dall'edificio di lavorazione dei rifiuti (E1) è posto a valle del sistema di abbattimento a secco costituito da un filtro a maniche, mentre il punto di campionamento dell'edificio di ricezione dei rifiuti (E2) si trova a valle di un filtro a maniche ed uno scrubber per l'abbattimento degli inquinanti.

In Tabella 2.58 si riportano i parametri fisici rilevati durante i campionamenti. I campioni raccolti durante la campagna di monitoraggio sono stati inviati analizzati dai laboratori Chelab Silliker.

*Tabella 2.58: Condizioni di campionamento- Caratterizzazione delle emissioni convogliate, impianto di selezione dei RSU*

Profilo analitico	Parametro	E1	E2
1	Portata [Nm <sup>3</sup> /h]	18,380±1060	15,790±1030
	Temperatura [°C]	36±1	27±1
	Umidità [% v/v]	1±0.2	1±0.2
2	Portata [Nm <sup>3</sup> /h]	17,620±1060	15,840±1050
	Temperatura [°C]	39±2	28±1
	Umidità [% v/v]	1±0.2	1±0.1
3	Portata [Nm <sup>3</sup> /h]	22,170±1180	17,770±1070
	Temperatura [°C]	32±1	21±1
	Umidità [% v/v]	1±0.2	1±0.1

Con riferimento alle concentrazioni rilevate per gli analiti riportati in Tabella 2.59 si osserva che:

- la concentrazione di NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S e polveri totali sono inferiori al limite di rilevabilità strumentale per entrambe i camini e quindi inferiori ai limiti di emissione autorizzati, rispettivamente pari a 5 mg/Nm<sup>3</sup>, 5 mg/Nm<sup>3</sup> e 10 mg/Nm<sup>3</sup>;
- le concentrazioni di CH<sub>4</sub> rilevate sul camino E2 risultano superiori al limite di rilevabilità strumentale e pari a 0.0055% corrispondenti a 3.57 mg/Nm<sup>3</sup>;
- si rilevano 24 specie di VOC per le emissioni campionate dal camino E1 e 11 specie nel campione proveniente dal camino E2, in particolare questi ultimi rientrano fra le specie rilevate nel campione E2;
- le sorgenti emissive E1 e E2 risultano caratterizzate rispettivamente da 1,100 e 320 UO/Nm<sup>3</sup>. Confrontando i risultati ottenuti con quanto riportato da APAT (2003), le concentrazioni rilevate

nel caso di risultano piuttosto contenute considerando le tecnologie di trattamento delle emissioni presenti. Le concentrazioni di odore rilevate su E1 ed E2 risultano infatti molto inferiori a quanto presentato da APAT (2003) per le emissioni provenienti dagli impianti di stabilizzazione biologica. Le concentrazioni rilevate a valle degli scrubber (e a monte dei biofiltro) variano indicativamente fra 35,000 e 1,260 UO/Nm<sup>3</sup> in funzione delle caratteristiche del processo di trattamento rifiuti e delle caratteristiche tecniche del sistema di abbattimento degli odori. Si ricorda tuttavia che le emissioni campionate nel presente studio provengono da locali dove le attività di trattamento (ricezione del rifiuto e selezione meccanica) sono sicuramente meno impattanti, da un punto di vista di emissioni osmogene, di quelle caratterizzate nello studio di APAT (2003).

*Tabella 2.59: Sunto degli analiti rilevati - Caratterizzazione delle emissioni convogliate, impianto di selezione dei RSU*

Analiti	E1	E2
NH <sub>3</sub> [mg/Nm <sup>3</sup> ]	< RL (0.23)	< RL (0.16)
H <sub>2</sub> S [mg/Nm <sup>3</sup> ]	< RL (3.5)	< RL (2.4)
P <sub>tot</sub> [mg/Nm <sup>3</sup> ]	< RL (0.039)	< RL (0.043)
Gas Permanenti:		
N <sub>2</sub> [% v/v]	78±0.79	78±0.79
O <sub>2</sub> [% v/v]	21±0.53	21±0.53
CO <sub>2</sub> [% v/v]	0.077±0.0071	0.12±0.0094
H <sub>2</sub> [% v/v]	< RL (0.5)	< RL (0.5)
CH <sub>4</sub> [% v/v]	< RL (0.0005)	0.0055±0.00038
Concentrazione di Odore [UO/Nm <sup>3</sup> ]	1,100	320
VOC n° specie rilevate	24	11

Analogamente a quanto fatto per la caratterizzazione delle emissioni diffuse, si riporta l'analisi della speciazione dei VOC rilevati nei flussi emessi. In Tabella 2.60 si riporta il valore delle concentrazioni degli analiti rilevati in almeno uno dei campioni. Agli analiti considerati, quando rilevati in concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità, sono state associate le concentrazioni pari al relativo limite di rilevabilità strumentale (caselle grigio scuro).

Tabella 2.60: Concentrazioni rilevate dei VOC - Caratterizzazione delle emissioni convogliate, impianto  
di selezione dei RSU

Analita	Idrocarburi [mg/Nm <sup>3</sup> ]	
	E1	E2
idrocarburi c5-c9	2.40	1.80
idrocarburi c10-c12	3.00	5.40
n-eptano	0.27	0.06
n-pentano	0.21	0.15
metilcicloesano	0.12	0.06
toluene	0.33	0.09
xileni	0.09	0.06
m-xilene	0.09	0.06
(m+p) xileni	0.09	0.06
Analita	Composti organo-alogenati [mg/Nm <sup>3</sup> ]	
	E1	E2
diclorometano	0.21	0.06
Analita	Composti ossigenati [mg/Nm <sup>3</sup> ]	
	E1	E2
acroleina	0.01	0.00
aldeide acetica	1.63	0.67
formaldeide	0.30	0.33
aldeide propionica	0.13	0.03
butirraldeide e isobutirraldeide	1.06	0.46
valeraldeide	0.03	0.01
isopropanolo	0.89	0.06
etanolo	14.20	0.83
sec-butanolo	1.31	0.06
n-propanolo	0.94	0.06
n-butanolo	0.52	0.06
etilacetato	0.99	0.28
n-butilacetato	0.11	0.06
metilacetato	0.33	0.06

I composti ossigenati sono la specie maggiormente presente nel campione effettuato su E1, in particolare l'etanolo è l'analita rilevato nella concentrazione massima (pari a 14.2 mg/Nm<sup>3</sup>) seguito dall'aldeide acetica (1.63 mg/Nm<sup>3</sup>). Questi composti risultano invece perlopiù inferiori al limite di rilevabilità strumentale per il campione effettuato sul camino E2; anche per questo campione l'etanolo e l'aldeide acetica sono i composti rilevati nelle concentrazioni più elevate (rispettivamente pari a 0.83 mg/Nm<sup>3</sup> e 0.67 mg/Nm<sup>3</sup>). Entrambe queste sostanze rientrano fra quelle di norma rilevate nelle emissioni prodotte dagli impianti di trattamento della frazione organica (APAT, 2003) ed in particolare gli alcoli si possono essere prodotti da processi anaerobici incompleti (Pierucci et al., 2005). L'etanolo in particolare è uno dei composti, insieme ad altri alcoli, rilevato nelle maggiori concentrazioni nelle emissioni prodotte nelle fasi iniziali dei processi di trattamento aerobico della frazione organica, nelle quali tuttavia le concentrazioni raggiunte possono essere anche molto maggiori rispetto a quelle rilevate nel caso di studio (Smet et al., 1999).

Il campione effettuato su E2 è invece caratterizzato dalla presenza di idrocarburi, in particolare quelli a catena lunga, rilevati con concentrazioni pari a 5.40 mg/Nm<sup>3</sup>. Le concentrazioni delle frazioni idrocarburiche sono comunque significative anche per il campione effettuato dalle arie provenienti dal locale di lavorazione (2.4 mg/Nm<sup>3</sup> per le frazioni C5-C9 e 3 mg/Nm<sup>3</sup> per le frazioni C10-C12). Come riportato dagli autori Pierucci

et al (2005), la maggior parte delle sostanze rilevabili all'interno delle emissioni gassose prodotte da questo tipo di impianti ha una struttura idrocarburica, ed in particolare fra queste specie quelle presenti nelle concentrazioni più rilevanti sono quelle terpeniche. I terpeni, idrocarburi insaturi, aciclici o ciclici di formula generale  $(C_5H_8)_x$ , sono rilasciati durante le prime fasi dei processi biologici (Alvarez et al., 1999; Smet et al., 1999; Varel, 2002) e sono infatti i composti più presenti nelle emissioni di impianti che trattano rifiuti freschi (APAT, 2003).

Ad eccezione del diclorometano che è stato rilevato in concentrazioni contenute all'interno del campione E1, i composti organi-alogenati sono risultati inferiori al limite di rilevabilità strumentale. La presenza di questi composti all'interno delle emissioni prodotte negli impianti di trattamento dei rifiuti indifferenziato mediante selezione meccanica può facilmente verificarsi infatti per la presenza di sostanze volatili di origine antropica già presenti nel rifiuto tal quale (APAT, 2003).

Le concentrazioni di tutte le specie appartenenti ai composti solforati (mercaptani) e ai composti azotati (ammine) sono inferiori al limite di rilevabilità strumentale in entrambe i campioni (dato non mostrato). Questi composti sono sostanze particolarmente osmogene che vengono frequentemente rilevate nelle emissioni prodotte in impianti di trattamento rifiuti. Entrambe questi gruppi rappresentano i composti odorosi più adatti ad indicare la presenza di condizioni anaerobiche (APAT, 2003), vengono infatti principalmente prodotti dalla scissione degli amminoacidi in condizioni di carenza di ossigeno da parte di numerosi ceppi batterici. La loro emissione risulta quindi particolarmente rilevate in impianti che trattano rifiuti organici, tuttavia la loro assenza e l'assenza di  $H_2S$  e  $NH_3$  nelle emissioni campionate ci permette di escludere la presenza di condizioni anaerobiche nei processi che si svolgono all'interno dei due edifici (lavorazione e recezione).

In Tabella 2.61 si riportano le emissioni delle sostanze rilevate in concentrazioni significative in almeno uno dei due camini dell'impianto di selezione meccanica dei RSU. Per il calcolo delle emissioni prodotte da ciascun camino sono stati considerati i valori di concentrazione e di portata rilevati durante i campionamenti (Tabella 2.58); il fattore emissivo totale rappresentativo quindi dell'impatto generato dall'impianto di selezione meccanica è stato calcolato come somma di quanto stimato ai due camini. Si ricorda che nel calcolo, ai composti rilevati con concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità, è stata attribuita la concentrazione corrispondente al limite stesso.

*Tabella 2.61: Stima delle emissioni convogliate E1 e E2 - Caratterizzazione delle emissioni convogliate, impianto di selezione dei RSU*

Inquinante	U.M.	
CH4	[g/h]	685
VOC	[g/h]	630
Idrocarburi c5-c9	[g/h]	72.5
Idrocarburi c10-c12	[g/h]	140.4
Toluene	[g/h]	7.4
Xileni	[g/h]	2.6
Diclorometano	[g/h]	4.8
Acroleina	[g/h]	0.2
Aldeide acetica	[g/h]	40.5
Formaldeide	[g/h]	10.7
Aldeide propionica	[g/h]	2.9
Butirraldeide e isobutirraldeide	[g/h]	26.7
Valeraldeide	[g/h]	0.7
Isopropanolo	[g/h]	17.3
Etanolo	[g/h]	274.1
sec-butanolo	[g/h]	25.0
n-propanolo	[g/h]	18.2
n-butanolo	[g/h]	10.5
Etilacetato	[g/h]	22.6
n-butilacetato	[g/h]	3.0
Metilacetato	[g/h]	7.0
Odori	[kUO/h]	30,073

### 2.3.3.2 Caratterizzazione delle emissioni convogliate prodotte dall'impianto di estrazione e recupero energetico del gas di scarica

Le emissioni convogliate emesse dall'impianto di recupero energetico del gas di scarica sono state caratterizzate mediante il campionamento dei fumi in corrispondenza dei quattro camini autorizzati. In Tabella 2.62 si riportano le condizioni di campionamento per ogni profilo analitico corrispondente precedentemente riportato in Tabella 2.11.

*Tabella 2.62: Condizioni di campionamento- Caratterizzazione delle emissioni convogliate, impianto di recupero energetico del gas di scarica*

Profilo analitico	Parametro	A1	A2	A3	A4
1	Portata [Nm <sup>3</sup> /h]	2,210±110	2,200±120	4,370±190	2,700±120
	Temperatura [°C]	478±2	151±1	524±2	515±2
	Umidità [% v/v]	11.9±1.4	12.3±1.4	13.6±1.7	12.9±1.3
2	Portata [Nm <sup>3</sup> /h]	2,210±110	2,620±120	4,340±220	2,140±100
	Temperatura [°C]	478±2	528±1	531±1	524±2
	Umidità [% v/v]	11.9±1.4	12.3±1.4	13.6±2.7	9.9±0.8
3	Portata [Nm <sup>3</sup> /h]	2,220±100	2,590±130	4,340±528	2,140±100
	Temperatura [°C]	490±2	545±2	528±1	524±2
	Umidità [% v/v]	11.9±1.4	12.3±2.5	13.6±2.7	9.9±0.8

Con riferimento alle concentrazioni rilevate per i composti riportati in Tabella 2.63 si osserva che la concentrazione di monossido di carbonio (CO) risulta compresa fra 46.6 e 237 mg/Nm<sup>3</sup> e la concentrazione massima è misurata sul camino A1; su questo camino vengono misurate concentrazioni significative anche degli altri sottoprodotti di combustione, lasciando ipotizzare che, durante il campionamento, il relativo motore non stesse funzionando in condizioni performanti come le altre macchine analizzate. Le concentrazioni di ossidi di azoto (NO<sub>x</sub>) sono confrontabili su tutti i campionamenti effettuati e variano fra 330 e 419 mg/Nm<sup>3</sup> con la concentrazione massima rilevata nel campione A3. Concentrazioni non significative di ossidi di zolfo (SO<sub>x</sub>) sono state rilevate su tutti i campioni effettuati ad eccezione delle emissioni campionate su A1; la presenza di questo composto nelle emissioni ai camini dei motori a gas di discarica è dovuta alla presenza di elevate concentrazioni di H<sub>2</sub>S. Le sostanze organiche volatili calcolate come carbonio totale (TOC) sono rilevate in concentrazioni variabili nelle emissioni campionate; il valore massimo di 41 mg/Nm<sup>3</sup> viene rilevato per A1, confermando un funzionamento non performante del motore durante il campionamento delle emissioni. Le concentrazioni di specie acide ed alcaline (HCl e HF) sono inferiori al limite di rilevabilità strumentale in tutte i campioni analizzati e la concentrazione delle polveri (P<sub>tot</sub>) risulta significativamente inferiore al limite all'emissione autorizzato (pari a 10 mg/Nm<sup>3</sup>) in tutte le emissioni campionate. Il valore massimo di 1.11 mg/Nm<sup>3</sup> viene rilevato su A3 mentre nel campione A4 la concentrazione risulta inferiore al limite di rilevabilità.

Relativamente alle concentrazioni rilevate dei gas permanenti non si evidenziano particolari criticità, fra questi tuttavia si riporta la presenza nelle emissioni A1, A2 e A3 di tracce di CH<sub>4</sub> probabilmente dovute ad una combustione incompleta del gas di discarica avviato a recupero. Le concentrazioni rilevate sono comunque minime e prossime al limite di rilevabilità strumentale.

Le concentrazioni di policlorobifenili (PCB) e diossine (policlorodibenzodiossine e polidiclorodibenzofurani PCDD/PCDF) rilevate nei campioni sono espresse di seguito in tossicità equivalente che esprime la tossicità dei diversi cogeneri presenti (APAT, 2006). Le concentrazioni rilevate per entrambe questi gruppi di inquinati risultano significativamente inferiori ai limiti emissivi prescritti dal D.Lgs. n.64 del 04/03/2014 relativo alle emissioni industriali per gli impianti di incenerimento e coincenerimento dei rifiuti. I valori di concentrazione più bassi sono rilevati nelle emissioni campionate sul motore A4 mentre le concentrazioni più elevate di PCB e PCDD/PCDF (rispettivamente pari a 1.599 pg/Nm<sup>3</sup> e 2.18 pg/Nm<sup>3</sup>) sono misurate sul campione A3. Le concentrazioni degli Idrocarburi policiclici aromatici (IPA) sono inferiori al limite di rilevabilità strumentale in ogni campione per tutte le specie ad eccezione del naftalene che risulta presente con concentrazioni significative in tutte le emissioni campionate.

Il naftalene risulta inoltre l'unica specie appartenente ai VOC rilevata in tutti i campioni. È necessario tuttavia sottolineare che questo composto è stato rilevato con la metodica analitica utilizzata per la determinazione degli IPA, tecnica che permette il riconoscimento dei composti policiclici aromatici con un limite di rilevabilità sei ordini di grandezza minore rispetto a quello utilizzato per lo screening dei VOC. Per questo le concentrazioni del naftalene (espresse in ng/Nm<sup>3</sup>) sono trascurabili se confrontate con quelle rilevate per le altre specie VOC. Sono presenti inoltre in concentrazioni apprezzabili ma comunque prossime al limite di rilevabilità strumentale la formaldeide nei campioni A1 ed A3 ed il benzene solo nel campione A1 (Tabella

2.64). La presenza di questi composti in traccia nelle emissioni al camino è probabilmente dovuta a fenomeni di combustione incompleta del gas di scarica all'interno dei motori.

Tabella 2.63: Sunto degli analiti rilevati - Caratterizzazione delle emissioni convogliate, impianto di recupero energetico del gas di scarica

Analiti	A1	A2	A3	A4
CO [mg/Nm <sup>3</sup> ]	237±23	46.4±2.6	120.7±4.5	64.6±4.2
NO <sub>x</sub> [mg/Nm <sup>3</sup> ]	381.9±6.8	330.3±5.7	419.7±10.7	364.3±8.1
SO <sub>x</sub> [mg/Nm <sup>3</sup> ]	65±26	0.330±0.17	0.290±0.15	< RL (0.330)
TOC [mg/Nm <sup>3</sup> ]	41±6.4	12±1.6	27.1±6.9	17.7±1.7
HF [mg/Nm <sup>3</sup> ]	< RL (0.240)	< RL (0.190)	< RL (0.220)	< RL (0.150)
H <sub>2</sub> S [mg/Nm <sup>3</sup> ]	< RL (7.2)	< RL (7.0)	< RL (6.7)	< RL (3.7)
HCl [mg/Nm <sup>3</sup> ]	< RL (0.460)	< RL (0.370)	< RL (0.430)	< RL (0.90)
NH <sub>3</sub> [mg/Nm <sup>3</sup> ]	< RL (0.480)	< RL (0.580)	< RL (0.570)	< RL (0.270)
P <sub>tot</sub> [mg/Nm <sup>3</sup> ]	0.272±0.097	0.189±0.07	1.110±0.39	< RL (0.038)
Gas Permanenti:				
N <sub>2</sub> [% v/v]	78±0.78	80±8	79.5±8	78.0±0.78
O <sub>2</sub> [% v/v]	9.4±0.26	7.8±0.78	7.9±0.79	10.6±0.17
CO <sub>2</sub> [% v/v]	9.1±0.25	10.5±1.1	10.2±1	6.7±0.22
H <sub>2</sub> [% v/v]	< RL (0.500)	< RL (0.500)	< RL (0.500)	< RL (0.500)
CH <sub>4</sub> [% v/v]	0.098±0.0039	0.0046±0.0021	0.004±0.002	< RL (0.001)
PCBs WHO-TEQ [pg/Nm <sup>3</sup> ]	0.205±0.040	0.019±0.002	1.599±0.301	< RL (0.008)
PCDD/PCDF I-TEF [pg/Nm <sup>3</sup> ]	1.640±0.002	1.240±0.300	2.180±0.002	0.16±0.22
IPA [ng/Nm <sup>3</sup> ]:	< RL (9)	< RL (9)	< RL (9)	< RL (9)
naftalene	1850±200	425±47	200±21	1099±68
VOC n° specie rilevate	3	1	2	1

Tabella 2.64: Concentrazioni rilevate dei VOC - Caratterizzazione delle emissioni convogliate, impianto di recupero energetico del gas di scarica

Idrocarburi aromatici [mg/Nm <sup>3</sup> ]				
Analita	A1	A2	A3	A4
benzene	0.180	0.160	0.160	0.89
naftalene	0.0019	0.0004	0.0002	0.0011
Composti ossigenati [mg/Nm <sup>3</sup> ]				
Analita	A1	A2	A3	A4
formaldeide	0.0044	0.003	0.0035	0.001

Per completare la caratterizzazione della sorgente emissiva puntuale costituita dall' impianto di captazione e recupero energetico del gas di scarica in Tabella 2.65 si riportano le emissioni in g/h dei composti riconosciuti all'interno di almeno uno dei campioni effettuati sui quattro camini. Analogamente a quanto fatto precedentemente, per la stima delle emissioni, ai composti rilevati con concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità è stata attribuita la concentrazione corrispondente al limite stesso. Le portate considerate nelle stime sono quelle riportate rilevate durante i campionamenti. L'emissione totale prodotta dall'impianto di recupero del gas di scarica è stato calcolato come somma di quanto stimato per i quattro camini.

*Tabella 2.65: Stima delle emissioni convogliate A1, A2, A3 e A4 - Caratterizzazione delle emissioni convogliate, impianto di recupero energetico del gas di discarica*

Inquinante	U.M.	
CH <sub>4</sub>	[g/h]	1764
VOC	[g/h]	1.74
Benzene	[g/h]	1.70
Naftalene	[g/h]	0.01
Diclorometano	[g/h]	0.03
CO	[g/h]	1,327.7
NO <sub>x</sub>	[g/h]	4,388.4
SO <sub>x</sub>	[g/h]	146.5
TOC	[g/h]	283.2
P <sub>tot</sub>	[g/h]	5.97

### 2.3.4 Confronto fra le sorgenti emissive

Dal confronto delle emissioni stimate per le diverse sorgenti emissive presenti all'interno del polo impiantistico (Tabella 2.66) emerge che le emissioni di tipo diffuso prodotte dalle coperture dei moduli di coltivazione della discarica rappresentano il carico emissivo prevalente nel caso di studio, essenzialmente a causa delle elevate emissioni di CH<sub>4</sub> quale principale componente dei gas di discarica. I flussi emessi dalle coperture sono inoltre caratterizzati da numerose specie volatili a basse concentrazioni che si producono dalla degradazione della sostanza organica del rifiuto in condizioni anaerobiche come l'H<sub>2</sub>S ed i composti idrocarburici alifatici e aromatici.

Emissioni significative di CH<sub>4</sub> sono imputabili, anche se in misura meno importante, anche alle altre due sorgenti presenti in impianto. In particolare si osserva che, malgrado l'efficacia dei sistemi di trattamento termico dei gas di discarica utilizzati presso il polo impiantistico, le tracce di CH<sub>4</sub> rilevate ai camini dell'impianto di recupero energetico dovute ad una combustione incompleta del gas di discarica trattato, determinano comunque ad un'emissione significativa dello stesso in atmosfera. Contrariamente a quanto osservato per il CH<sub>4</sub>, le concentrazioni dei VOC rilevate nel gas estratto dal corpo di discarica risultano del tutto ridotte dalla sezione di recupero termico.

Le emissioni prodotte dall'impianto di selezione dei RSU presentano concentrazioni di VOC significative, in particolare di composti ossigenati (aldeidi e alcoli). Tale impianto inoltre, a causa delle significative portate in gioco, presenta una elevata emissione di composti odorigeni in termini di unità odorimetriche emesse.



Tabella 2.66: Riassunto della caratterizzazione emissiva delle sorgenti

Inquinante	U.M.	Emissioni superficiali	Emissioni convogliate	
		Coperture dell'Impianto di discarica	Impianto di selezione dei RSU	Impianto di estrazione e recupero energetico del gas di discarica
CH <sub>4</sub>	[g/h]	179,211	685	1,764
H <sub>2</sub> S	[g/h]	8.6	< RL	< RL
VOC	[g/h]	648.09	630.2	1.74
Idrocarburi c5-c9	[g/h]	387.52	72.53	< RL
Idrocarburi c10-c12	[g/h]	192.42	140.41	< RL
Benzene	[g/h]	2.22	< RL	1.70
Toluene	[g/h]	10.79	7.45	< RL
Stirene	[g/h]	0.07	< RL	< RL
Xileni	[g/h]	11.01	2.61	< RL
Etilbenzene	[g/h]	7.58	< RL	< RL
Naftalene	[g/h]	0.41	nd	0.01
Diclorometano	[g/h]	< RL	4.78	0.03
Acroleina	[g/h]	4.33E-05	0.17	< RL
Cloruro di vinile	[g/h]	0.58	40.54	nd
Aldeide acetica	[g/h]	0.19	10.72	< RL
Formaldeide	[g/h]	0.12	2.87	< RL
Aldeide propionica	[g/h]	0.19	26.75	< RL
Butirraldeide e isobutirraldeide	[g/h]	0.28	0.69	< RL
Valeraldeide	[g/h]	0.10	17.26	< RL
Isopropanolo	[g/h]	< RL	274.10	< RL
Etanolo	[g/h]	0.03	24.98	< RL
Sec-butanolo	[g/h]	nd	18.18	< RL
n-propanolo	[g/h]	< RL	10.46	< RL
n-butanolo	[g/h]	< RL	22.62	< RL
Etilacetato	[g/h]	0.12	2.89	< RL
n-butilacetato	[g/h]	nd	6.98	< RL
metilacetato	[g/h]	nd	72.53	< RL
alfa- pinene	[g/h]	9.38	nd	nd
Limonene	[g/h]	4.22	nd	nd
Odori	[kUO/h]	2,628	30,073	nd

Numerosi fra i VOC rilevati nelle emissioni campionate sono composti osmogeni che possono determinare impatti significativi poiché caratterizzati da basse concentrazioni corrispondenti alla soglia olfattiva. Risulta pertanto interessante andare ad analizzare i risultati delle analisi olfattometriche rispetto alle concentrazioni di VOC rilevate. Dal diagramma triangolare riportato in Figura 2.57 si osserva che le sorgenti emissive si collocano in punti diversi all'interno dello spazio individuato dalle concentrazioni dei composti analizzati. In particolare i campioni prelevati dai campioni dell'impianto di selezione dei RSU sono caratterizzati dalla presenza di composti ossigenati appartenenti alla famiglia degli alcoli, la cui importanza relativa è significativamente rilevante rispetto agli altri analiti. I campioni delle emissioni superficiali si muovono

invece all'interno dello spazio circoscritto da basse concentrazioni relative di etanolo con posizioni che variano a seconda dell'età del lotto in cui sono stati campionati. Come precedentemente osservato infatti nei campioni effettuati in corrispondenza di alti flussi emissivi o in moduli di recente coltivazione sono caratterizzati da una significativa presenza di idrocarburi aromatici, come il toluene, le cui concentrazioni sono meno significative nei lotti più vecchi in cui è ragionevole supporre che i fenomeni di degradazione siano in esaurimento.

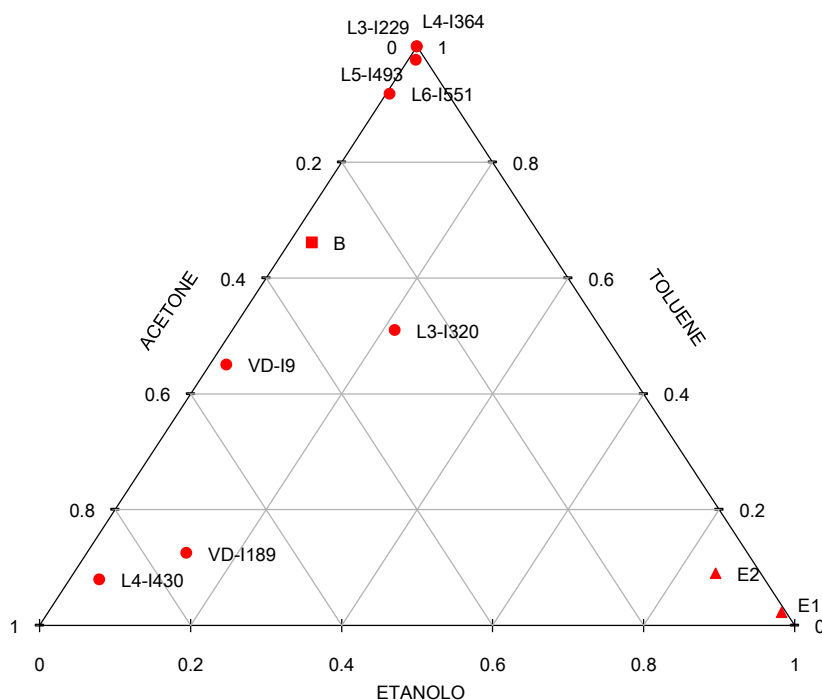


Figura 2.57: Diagramma triangolare acetone - toluene - etanolo - confronto fra le sorgenti emissive

La relazione fra le concentrazioni di odore e le concentrazioni totali dei VOC rilevati nelle emissioni campionate sono state analizzate statisticamente. La matrice di correlazione è stata calcolata per le diverse variabili e gli indici correlazione di Pearson sono mostrati in Tabella 2.67 come misura delle differenti relazioni fra i gruppi di variabili.

Tabella 2.67: Indici di correlazione di Pearson fra le diverse specie di composti osmogeni (n=10)

Variabili	Idroc. alifatici	Idroc. aromatici	Composti organoalog.	Aldeidi e Chetoni	Eteri ed esteri	Alcoli	Composti solforati	Odori
Idroc. alifatici	1	<b>0.786</b>	0.457	-0.141	0.338	-0.103	<b>0.950</b>	<b>0.997</b>
Idroc. aromatici		1	<b>0.905</b>	-0.248	0.136	-0.174	0.727	<b>0.746</b>
Composti organoalog.			1	-0.203	0.029	-0.113	0.388	0.401
Aldeidi e Chetoni				1	<b>0.865</b>	<b>0.925</b>	-0.343	-0.143
Eteri ed esteri					1	<b>0.882</b>	0.151	0.338
Alcoli						1	-0.251	-0.101
Composti solforati							1	<b>0.957</b>
Odori								1

Dall'analisi emerge una correlazione statisticamente significativa ( $P < 0.05$ ,  $n=10$ ) fra le concentrazioni di odori e le frazioni idrocarburiche, che comprendono infatti analiti con soglie olfattive molto basse come i terpeni, ed i composti solforati.

Buone correlazioni fra specie appartenenti alla stessa classe di composti risultano ovvie come quelle fra gli idrocarburi alifatici e quelli aromatici e fra i composti ossigenati come aldeidi e chetoni, eteri ed esteri ed alcoli. Dall'analisi della matrice di correlazione emerge inoltre una correlazione significativa fra composti organoalogenati e idrocarburi aromatici probabilmente dovuta al fatto che le specie appartenenti a queste due classi di composti vengono rilevate nelle concentrazioni massime in punti a maggior emissione (L4-I364 e L3-I229) in cui, come precedentemente ipotizzato, sono presenti fenomeni di volatilizzazione diretta di sostanze contenute in rifiuti di recente conferimento. Dall'analisi emerge inoltre che le specie solforate sono statisticamente correlate alla classe degli idrocarburi alifatici, probabilmente perché entrambe le specie vengono prodotte solo in condizioni anaerobiche.

Al fine di caratterizzare le sorgenti emissive ed analizzare la loro interazione, le concentrazioni delle varie specie rilevate sono state raggruppate per classi di VOC e sottoposte all'analisi delle componenti principali (PCA). La PCA permette infatti di ridurre il numero di variabili al fine di individuare quali degli analiti determinati sia un tracciante utile alla identificazione delle sorgenti responsabili dell'impatto odorigeno del polo impiantistico. La presenza di più sorgenti di odore richiede infatti non solo la caratterizzazione dei composti emessi ma anche l'utilizzo dell'analisi statistica multivariata al fine di valutare la sorgente responsabile e di spiegare la relazione esistente fra differenti specie osmogene rilevate (Fang et al., 2015; Fang et al., 2012; Dincer et al., 2006; Davoli et al., 2003).

Dall'analisi sono state estratte 2 componenti principali (F1 e F2) che spiegano complessivamente l'87% della varianza dei dati. Al fine di determinare la relazione fra le sorgenti emissive (osservazioni) e le concentrazioni dei VOC rilevate (variabili) si riporta il grafico bi-plot ottenuto (Figura 2.58).

La distribuzione delle sorgenti nello spazio bidimensionale definito dalle due componenti principali conferma sostanzialmente quanto precedentemente osservato. Le emissioni prodotte dall'impianto di selezione dei RSU, ed in particolare quelle prodotte nel locale di lavorazione (campione E1), hanno un peso relativo significativo sulla componente F2. I composti tipici di questo fattore sono i composti ossigenati quali alcoli, aldeidi e chetoni ed eteri ed esteri. Per i campioni delle emissioni diffuse è possibile individuare tre cluster. Il campione prelevato in corrispondenza della sorgente maggiormente emissiva (L4-I364) ha un peso significativo sulla componente F1, fortemente correlata alle frazioni idrocarburiche (alifatiche ed aromatiche), ai composti solforati e alle concentrazioni di odore, indicatori di processi di degradazione rilevanti in condizioni anaerobiche. Il campione L3-I229 è invece compreso nello spazio in cui la componente F1 è positiva e la componente F2 è negativa caratterizzato anche dalla presenza di composti organo-alogenati, specie prodotte dalla volatilizzazione diretta di sostanze contenute in rifiuti di recente conferimento. Le altre sorgenti emissive, in cui il fenomeno emissivo risultava essere piuttosto contenuto, ricadono invece in uno spazio molto ristretto distante dai composti considerati.

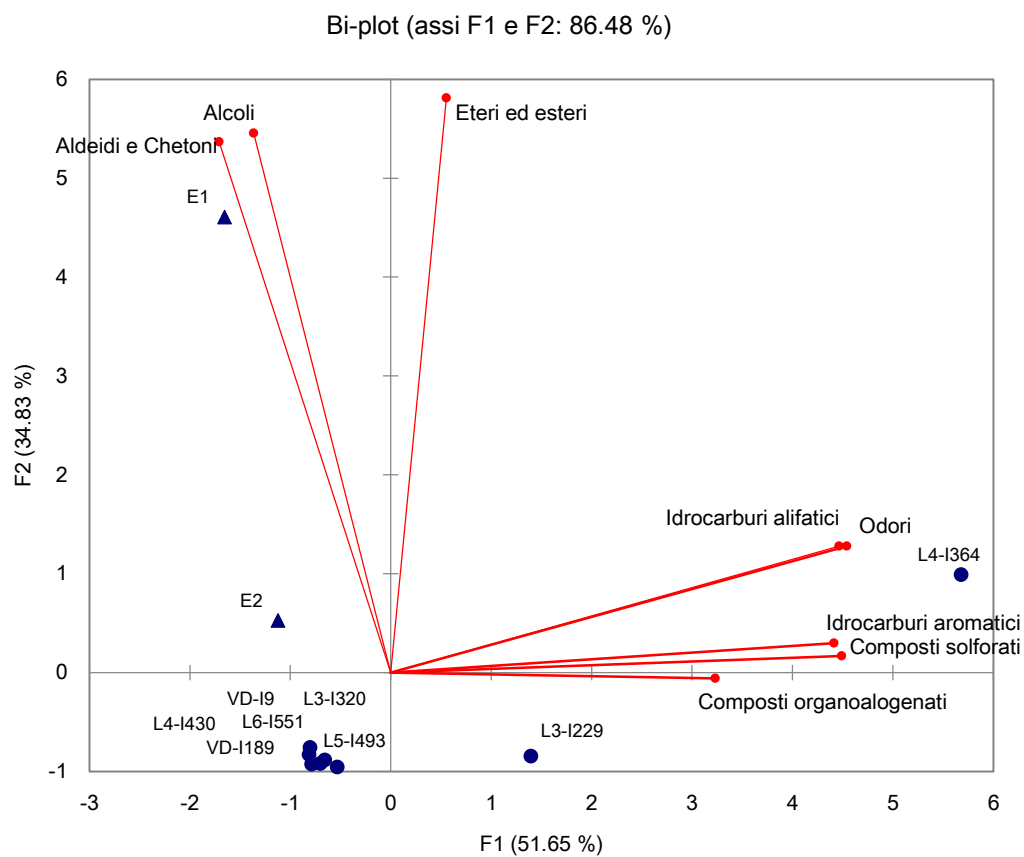


Figura 2.58: Bi-plot analisi delle relazioni fra le concentrazioni rilevate e le sorgenti emissive

## 2.4 Conclusioni

Le attività sperimentali hanno avuto come obiettivo principale quello di caratterizzare la sorgente emissiva rappresentata dal polo impiantistico da un punto di vista quantitativo e qualitativo. In particolare le attività si sono concentrate sulla caratterizzazione delle emissioni diffuse, prodotte dal corpo di discarica come gas non captato ed emesso quindi dalle coperture, e sulla caratterizzazione delle emissioni convogliate, le cui sorgenti significative sono rappresentate dai camini dell'impianto di selezione dei RSU e dai camini dell'impianto di estrazione e recupero energetico del biogas di discarica.

Con riferimento alle emissioni stimate per le diverse sorgenti si conclude che le emissioni superficiali prodotte dalle coperture dei moduli di coltivazione della discarica sono le emissioni prevalenti all'interno del polo impiantistico oggetto di studio a causa delle elevate emissioni di  $\text{CH}_4$  quale principale componente dei gas di discarica. I flussi emessi dalle coperture sono prevalentemente caratterizzati infatti da specie volatili che si producono dalla degradazione della sostanza organica del rifiuto in condizioni anaerobiche quali  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  e composti idrocarburici sia alifatici, fra cui i terpeni, che aromatici. Emissioni significative di  $\text{CH}_4$  sono imputabili, anche se in misura meno significativa, anche alle altre due sorgenti presenti in impianto. In particolare si osserva che, malgrado l'efficacia dei sistemi di trattamento termico dei gas di discarica, le tracce di metano rilevate ai camini dell'impianto di recupero energetico, causate da una combustione incompleta del gas di discarica trattato, porta comunque ad una emissione significativa dello stesso in atmosfera. Contrariamente a quanto osservato per il  $\text{CH}_4$ , le concentrazioni dei composti volatili rilevate nel biogas estratto dal corpo di discarica risultano del tutto ridotte dalla sezione di recupero termico. Le emissioni prodotte dall'impianto di selezione dei RSU presentano concentrazioni di VOC significative, in particolare di composti ossigenati (aldeidi e alcoli). Tale impianto inoltre, a causa delle significative portate in gioco, presenta una elevata emissione di composti odorigeni in termini di unità odorimetriche emesse.

La distribuzione delle sorgenti nello spazio bidimensionale definito dalle due componenti principali individuate con la PCA delle concentrazioni rilevate mostra una buona separazione fra le sorgenti emissive. Le emissioni prodotte dall'impianto di selezione dei RSU sono caratterizzate dalla presenza di composti ossigenati mentre per le emissioni diffuse è possibile distinguere due comportamenti: i flussi campionati in punti particolarmente emissivi sono caratterizzati principalmente dalla presenza di composti idrocarburici e composti solforati, a cui si associano anche concentrazioni di odore significative, e secondariamente dalla presenza di composti organo-alogenati; i flussi campionati in corrispondenza di aree a bassa emissione non sembrano caratterizzati invece da una classe di composti in particolare, ma sembrano correlati negativamente ed in misura simile dalle due componenti individuate.



## **CAPITOLO 3 - Studio della biodegradabilità in fase di conferimento e del carico odorigeno della FOS e altri rifiuti**

---

Le emissioni di odori dai processi industriali sono state storicamente accettate come parte delle attività antropiche in sé ma, negli ultimi 20 anni, gli odori sono diventati una importante preoccupazione ambientale in particolare se associata a impianti di smaltimento o trattamento dei rifiuti (Sironi et al, 2005). Relativamente agli impianti di discarica, l'impatto dell'inquinamento provocato dalle emissioni di composti osmogeni interessa di norma le zone limitrofe l'impianto entro i 2 km di distanza ma, in condizioni meteorologiche sfavorevoli come i fenomeni di inversioni termica, i cattivi odori emessi possono essere avvertiti anche a più di 6 km di distanza provocando problemi di accettabilità dell'impianto da parte delle popolazioni vicine (He et al., 2011). Il controllo delle emissioni composti odorigeni è diventato pertanto una tema sempre più attuale nella progettazione e regolamentazione degli impianti di discarica (Hurst et al., 2005).

Come ampiamente descritto nel capitolo introduttivo, l'odore delle emissioni prodotte dai rifiuti conferiti è dovuto alla presenza nei gas emessi di numerose specie di VOC, ampio gruppo di composti xenobiotici o di origine naturale caratterizzati da una elevata pressione di vapore a temperatura ambiente (Komilis et al., 2004). All'interno degli impianti di discarica, l'area di coltivazione, ovvero la zona dove vengono giornalmente conferiti i rifiuti, è considerata la sorgente emissiva più significativa (Frenchen, 1995). Numerosi studi riportano infatti come si rilevano di norma le maggiori concentrazioni di composti osmogeni: in campioni prelevati presso l'area di coltivazione di una discarica in Beijing, Cina, Duan et al. (2014) riportano concentrazioni di VOC comprese fra 562  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  e 7284  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , maggiori di quelle rilevate dagli autori Dincer e Muezzinoglu (2006) presso una discarica in Izmir, Turchia (variabili fra 69 e 258  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) e da Gonzalez et al. (2013) presso una discarica in Maiorca (Spagna) (variabili fra 384 e 645  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Gli

autori Liu et al. (2015), che hanno recentemente effettuato alcuni campionamenti con wind tunnel in corrispondenza dell'area di coltivazione in differenti momenti delle attività di conferimento giornaliere, riportano inoltre significativi flussi emissivi di vari VOC, in particolare di composti ossigenati (205.73 - 750  $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{s}$ ), idrocarburi alifatici (61.82-220.37  $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{s}$ ), composti aromatici (15.55-40.11  $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{s}$ ), composti organoalogenati (1.29-10.84  $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{s}$ ), terpeni (2.71-18.70  $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{s}$ ) e composti solforati (1.29-10.84  $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{s}$ ).

Appare chiaro quindi che la vasca di coltivazione e quindi le attività di conferimento che vi hanno luogo possono essere considerate sorgenti di odore rilevanti nell'ambito delle attività di smaltimento dei rifiuti. I rifiuti conferiti in vasca di coltivazione, prima di essere coperti al termine delle attività giornaliere, producono infatti emissioni significative di sostanze (Zou et al., 2003) che possono essere contenute nei rifiuti stessi o prodotte da fenomeni di degradazione biologica (Brosseau e Heitz, 1994). L'obiettivo delle attività sperimentali di cui si illustrano di seguito i risultati è quello di approfondire lo studio dei processi che avvengono in quest'area al fine di definire quali possano essere misure valide per la mitigazione degli impatti derivanti dal conferimento dei rifiuti.

Nel seguente capitolo si riportano gli esiti delle attività sperimentali svolte nell'ambito del progetto BIOFar, *Studio della Biodegradabilità in fase di conferimento e del carico Odorigeno della FOS e altri rifiuti*. Obiettivo principale delle attività sperimentali di seguito presentate è quello di indagare l'eventuale riattivazione dei processi di degradazione della FOS utilizzata come materiale per la realizzazione della copertura giornaliera nella fase di gestione dei moduli in coltivazione. Tale progetto è stato effettuato in esito ad un tavolo tecnico istituito dall'autorità di controllo di un impianto di discarica toscano nell'ambito della verifica dell'ottemperanza delle prescrizioni indicate nella AIA dell'impianto stesso, in seguito ad accertamenti operati dall'ente al fine di meglio individuare le cause di emissioni odorigene avvertite dalla popolazione nell'intorno del polo di trattamento dei rifiuti.

Il gestore dell'impianto ha quindi promosso un'attività di ricerca al fine di indagare l'eventuale degradazione della FOS utilizzata come copertura di discarica ed altre tipologie di rifiuto individuate da dall'ente di controllo nel corso dei sopralluoghi quali sostanze ad alto carico odorigeno. In particolare, attenendosi alle valutazioni dell'autorità di controllo e quindi volendo studiare quali siano i rifiuti conferiti in discarica con un carico odorigeno rilevante, il gestore ha scelto di studiare, oltre alla putrescibilità della FOS, anche la putrescibilità di altre tipologie di rifiuto quali fanghi prodotti dalla depurazione di reflui urbani (CER 190805), fanghi da depurazione di reflui industriali non pericolosi (CER 190812), e altri fanghi da depurazione non pericolosi (CER 190814).

L'obiettivo ultimo delle attività sperimentali è stato quindi quello di identificare se la causa della emissione di gas con impatto sgradevole sia dovuto dall'effettiva proprietà organolettica del rifiuto conferito e/o dalla specifica produzione di gas dovuta al fenomeno di degradazione della sostanza organica stessa ivi contenuta.

Riassumendo, gli obiettivi del presente lavoro sono:



- studiare la capacità degradativa residua di flussi di rifiuti potenzialmente odorigeni (FOS e altri) fin dalle prime ore del conferimento attraverso all'allestimento di un banco prova di laboratorio;
- definire analiticamente le effettive proprietà organolettiche dei rifiuti indagati con particolare riguardo alle caratteristiche odorigene;
- studiare quale dei seguenti fenomeni assuma rilevanza maggiore per gli effetti sgradevoli prodotti: l'emissione di biogas prodotto dalla degradazione della sostanza organica o l'emissione diretta in aria di odore da rifiuti particolarmente osmogeni.

### 3.1 Materiali e metodi

Tenuto conto degli obiettivi, sono di seguito definite principali attività in cui si è articolato il progetto:

- Campagna di misura con camera di accumulo statica in discarica, specificatamente all'area di coltivazione, per determinare i flussi emessi durante l'attività di conferimento e al termine della deposizione dello strato di copertura giornaliera. Tale fase di lavoro è stata utile a definire l'apparato strumentale successivo ed particolare per la valutazione dell'ordine di grandezza dei flussi emessi;
- Allestimento di un banco di laboratorio utile alla definizione del Biochemical Methane Potential (BMP o Gasbildung GB) per ogni rifiuto oggetto di indagine. Attraverso test di laboratorio in batch si sono definite, in condizioni controllate, le produzioni specifiche di metano e quindi la capacità biodegradativa anaerobica della FOS e degli altri rifiuti indagati. Tale fase di lavoro è stata utile a paragonare, in condizioni ideali, le capacità degradative dei differenti rifiuti in assenza di ossigeno;
- Allestimento di un banco di prova per la determinazione della eventuale riattivazione dei processi di degradazione aerobica della FOS e altri rifiuti simulando le condizioni tipiche dell'area di coltivazione, in parte osservate durante la campagna di misure in campo. Tale fase di lavoro ha lo scopo di individuare, in funzione dei flussi realmente in gioco in vasca di coltivazione, l'effettiva capacità del rifiuto di produrre gas in seguito all'attivazione di un processo di degradazione della sostanza organica in condizioni aerobiche, determinate per effetto della ventilazione naturale, e anaerobiche, determinate dall'emissione di gas prodotti sia dallo rifiuto conferito stesso che dal flusso di gas prodotto dagli strati sottostanti;
- Predisposizione di campionamenti con camera di accumulo dinamica dei gas eventualmente emessi dai processi simulati, in condizioni aerobiche e anaerobiche, al fine di definire analiticamente i principali traccianti odorigeni. Tale fase di lavoro ha lo scopo quindi di studiare il carico odorigeno emesso dal rifiuto, definito per via analitica, sia nel caso di eventuale emissione di gas prodotto dalla degradazione della sostanza organica che di emissione diretta di odore da rifiuti particolarmente osmogeni.

Di seguito si ripotano i dettagli relativi alle metodologie di analisi utilizzate nelle quattro fasi di studio.

### 3.1.1 Stima dei flussi emessi in vasca di coltivazione

Al fine di determinare i flussi emissivi in vasca di coltivazione, area oggetto di studio del presente lavoro, state eseguite alcune campagne di misura sia durante l'attività di conferimento che al termine della deposizione dello strato di copertura giornaliera presso l'impianto di discarica che ha ospitato la sperimentazione.

Durante le campagne in situ sono state misurate le emissioni dirette dalla superficie di deposizione dei rifiuti e quantificati i flussi di  $\text{CH}_4$  e di  $\text{CO}_2$  per unità di superficie in unità di tempo. Durante tali misurazioni sono state rilevate anche le concentrazioni di  $\text{H}_2\text{S}$  emesse in ragione del fatto che tale gas, quale tracciante osmogeno, risulta di agevole misurazione se confrontato con altre specie odorigene gassose.

Per la quantificazione dei flussi è stato utilizzato il metodo della camera di accumulo utilizzata in modalità statica. Secondo la teoria alla base del metodo, il flusso emissivo di un inquinante può essere stimato valutando la derivata nel tratto iniziale della funzione di dipendenza tra concentrazione dell'inquinante che si rilevano nella camera (volume di controllo) ed il tempo entro cui le condizioni di sistema chiuso sono rispettate. La strumentazione utilizzata per le campagne di misura è stata progettata e realizzata presso i laboratori del DIEF, secondo criteri costruttivi e dimensionali elaborati attraverso revisione critica della letteratura scientifica. In particolare le metodologie utilizzate nel caso di studio sono quelle sviluppate e validate nell'ambito della tesi di dottorato relativa ai *Sistemi di monitoraggio delle emissioni diffuse di biogas da discarica per la ottimizzazione del sistema di gestione* (Pecorini, 2010). L'attrezzatura utilizzata in campo si compone quindi di una camera di accumulo e di un analizzatore gas. La camera utilizzata ha una forma circolare del raggio di 10 cm e altezza di 20 cm, per un volume totale di  $0,006 \text{ m}^3$ . Relativamente al sistema di rilevazione dell'inquinante di interesse, è stato utilizzato un analizzatore gas portatile (Ecoprobe 5, RS Dynamics, CZ) che comprende due sistemi analitici: un analizzatore a ionizzazione di fiamma (photo ionization analyzer PID) ed un analizzatore infrarosso (infra-red analyzer IR). Per la descrizione della teoria alla base del metodo e per i dettagli rispetto alla strumentazione utilizzata si rimanda al capitolo precedente.

Tale fase di lavoro è stata necessaria al fine di definire le condizioni operative del banco prova su cui sono stati studiati i fenomeni di riattivazione dei processi di degradazione, in particolare per la valutazione dell'ordine di grandezza dei flussi emessi.

### 3.1.2 Caratterizzazione dei rifiuti oggetto di studio

Al fine di correlare i risultati ottenuti con i processi simulati sul banco prova alle caratteristiche dei rifiuti utilizzati è stato necessario caratterizzare gli stessi con particolare riferimento agli indicatori della loro stabilità biologica. Campionati direttamente in vasca di coltivazione durante il loro conferimento, i rifiuti identificati come potenzialmente odorigeni, sono stati prelevati per ogni tipologia di rifiuto in tre aliquote per ogni mezzo campione. Le aliquote sono state miscelate per ricostruire un campione unico di circa 300 kg da utilizzare sui banchi prova. Una piccola parte dei campioni è stata invece impiegata per la caratterizzazione tramite le determinazioni analitiche di seguito riportate.

Su ogni campione di rifiuto analizzato sono stati determinati il contenuto di solidi totali (TS) e quindi del contenuto d'acqua (UM) attraverso procedimento gravimetrico come differenza di peso riscontrata prima e dopo l'essiccazione del rifiuto a 105°C per 24 ore fino al raggiungimento di un peso costante. Oltre al contenuto di TS per ogni campione è stato determinato il contenuto di solidi volatili totali (TVS), parametro molto utile nello studio dei processi di degradazione biologica poiché permette di stimare con accettabile approssimazione il contenuto di sostanza organica presente nel campione in esame. Anche in questo caso il contenuto di TVS è stimato metodo gravimetrico come differenza in peso riscontrabile prima e dopo incenerimento del campione in muffola a 550°C fino al raggiungimento di un peso costante (fra 6 e 8 ore). Tutte le determinazioni sono state effettuate in triplicato su aliquote di 300-400 g circa prelevate dai campioni di rifiuto utilizzati nei banchi prova. Le metodologie sopra riportate rispondono agli standard di riferimento (SN NS-EN 14346:2006). Il pH della sospensione ottenuta dalla miscelazione di un'aliquota di circa 10 g di campione in 100 ml di acqua distillata è stato misurato per ogni rifiuto secondo la metodologia riportata da APAT (2001). Per i campioni di FOS è stata inoltre determinata la densità, la porosità (UNI 10780:1998) e la capacità idrica massima (UNI TS 11184:2006).

Al fine di determinare le produzioni specifiche di CH<sub>4</sub> e quindi la capacità biodegradativa anaerobica della FOS e degli altri rifiuti indagati in condizioni controllate, è stato allestito un banco di laboratorio utile alla definizione del GB (test di metanazione). Questo test, comunemente utilizzato come indicatore della stabilità biologica dei rifiuti, è stato determinato sia su 21 giorni (durata prevista di norma per questa determinazione analitica, GB21) che su temi più brevi. Per le attività sperimentali infatti risulta di particolare rilevanza la misura del biogas prodotto nelle fasi iniziali, in cui si sviluppano la fase idrolitica e la fase acetogenica della degradazione anaerobica, responsabili della formazione di gas maleodoranti in quantità maggiore rispetto la successiva fase metanigena stabile (le prime 12-24 ore).



Figura 3.1: Apparato strumentale utilizzato per i test di metanazione

Il test, di tipo batch, è stato condotto in laboratorio simulando in un ambiente controllato quanto avviene in un digestore anaerobico o all'interno del cumulo di discarica. Il substrato da valutare viene miscelato ad un inoculo, ovvero un substrato organico predigerito contenente una flora batterica attiva. La predigestione dell'inoculo ha lo scopo di ridurre la generazione di gas non specifico, diminuendo di conseguenza l'influenza dello stesso sul risultato finale. Il processo si innesca rapidamente e la produzione di biogas inizia sin dai primi giorni del test. La curva di produzione cumulata di biogas presenta generalmente una

prima fase di crescita intensa per poi ridurre la velocità di produzione in una seconda fase fino a tendere, nell'ultima parte, ad un asintoto orizzontale che rappresenta il valore massimo e finale di produzione di biogas.

Essendo interessati, oltre all'indicazione della stabilità biologica dei rifiuti analizzati, alle prime 12-24 ore di incubazione, la misura della quantità di biogas prodotto è stata effettuata con metodo manometrico con frequenza oraria nelle prime 12 ore di attivazione del processo e giornaliera nei giorni seguenti. Il metodo manometrico consente di quantificare i gas prodotti all'interno del batch tramite la misura della pressione che si viene a creare nello spazio di testa a causa della loro generazione da parte del campione. Riportando tutto a condizioni normali ( $T_{ST}$  e  $P_{SP}$ ) ed in funzione delle condizioni del reattore ( $V_R$ ,  $P_R$  e  $T_R$ ) si ricava il volume di biogas prodotto a condizioni normali applicando la legge dei gas perfetti (3-1).

$$V_{STP} = \frac{T_{ST} \cdot P_R \cdot V_R}{P_{SP} \cdot T_R} \quad (3-1)$$

Nel presente studio, i test sono stati effettuati seguendo il metodo di Ponsà et al. (2008) e le linee guida ed il protocollo di Angelidaki et al. (2009). I valori di GB sono espressi come volume di biogas prodotto (L) e riportati a condizioni standard ( $T=273$  K,  $P=1$  bar) per kg di TS o kg TVS. La sperimentazione è stata condotta utilizzando bottiglie in acciaio inossidabile (1 L di volume, a prova di 2 bar) progettate dal DIF (Pecorini et al., 2012), incubate a bagno caldo a  $37^\circ\text{C}$  (condizioni mesofile) e saldamente chiuse da un tappo in ottone munito di valvola di apertura per permettere il campionamento di biogas (Figura 3.1). Parallelamente è stato effettuato anche un control test con cellulosa (substrato rapidamente biodegradabile) per valutare qualitativamente l'inoculo. Per determinare la produzione residua di biogas dell'inoculo si è provveduto al triplicato di reattori contenenti il solo inoculo (blank assays). Per ogni reattore l'inoculo è stato sottoposto ad un periodo di pre-incubazione a  $37^\circ\text{C}$  (fase di degasaggio) per esaurire la materia organica biodegradabile residua presente inizialmente nell'inoculo. Questa operazione è stata condotta fino al verificarsi della fase di metabolismo endogeno (circa 5 giorni). Ogni contenitore batch è stato giornalmente agitato per garantire al suo interno condizioni omogenee (Angelidaki et al., 2009). L'inoculo utilizzato proviene da un digestore anaerobico che tratta la frazione organica dei rifiuti solidi urbani e presenta rispettivamente 2.9% TS p/p, 1.9% TVS % p/ps e pH pari a 7.88.

Per le misure della pressione nello spazio di testa dei batch è stato utilizzato un manometro a membrana (modello HD2304.0, Delta Ohm S.r.L., Italia). Il biogas prodotto è stato periodicamente analizzato per il contenuto di metano ed anidride carbonica utilizzando un analizzatore di gas infrarosso (ECOPROBE 5 – RS Dynamics). I valori di GB sono stati determinati come la produzione cumulata di biogas, calcolate come la somma dei volumi prodotti giornalmente, ed espressa su unità di TS e TVS contenuti in ciascun batch.

Oltre alla stima del GB sui campioni di FOS è stato ritenuto utile, al fine di caratterizzarne ulteriormente la stabilità biologica, la determinazione dell'indice di stabilità biologica (test respirometrici). I test respirometrici sono stati effettuati secondo quanto riportato dalla UNI TS 11184:2006. In particolare l'indice di stabilità biologica (IRD), che esprime la quantità di ossigeno consumato da un kg di campione nell'unità di tempo, è stato determinato tramite un respirometro con capacità di 20 l (Costech International, Cernusco S.N., Italy). La prova prevede l'inserimento all'interno del reattore adiabatico di un campione di peso noto, tale

da riempire il volume del reattore ed evitare la formazione di aggregati ed il compattamento della biomassa. Il campione viene sottoposto ad insufflaggio di aria ed, in continuo, vengono rilevati la temperatura della biomassa, la temperatura dell'aria esterna, la concentrazione di  $O_2$  in uscita dal reattore e la portata d'aria insufflata nel reattore. I parametri sono acquisiti in continuo e la prova dura almeno 196 h. La prova non viene in ogni caso interrotta almeno fino a quando è rilevata l'attivazione dei fenomeni degradativi segnalata da una marcata diminuzione delle concentrazioni di ossigeno in uscita al reattore e un innalzamento della temperatura della biomassa. La misura della quantità di ossigeno consumato per l'attività biologica aerobica viene stimata dalla differenza di concentrazione di  $O_2$  fra l'aria in ingresso e in uscita al respirometro. L'IRD viene calcolato come media del consumo orario di  $O_2$  delle 24 ore durante le quali si misura il consumo maggiore. Con riferimento alla metodica standard, la prova può essere svolta in due modalità (metodo A e metodo B, UNI TS 11184:2006). In un caso, si parla di IRD reale (IRDR), il test respirometrico viene condotto sul campione tal quale, nell'altro, IRD potenziale (IRDP), si procede standardizzando le caratteristiche del campione. In particolare viene variato il contenuto d'acqua presente all'interno del campione al fine di portarlo al 75% della sua capacità idrica massima (CIM) che rappresenta la quantità massima di acqua che il campione può trattenere in condizioni di saturazione. Dato che l'assenza di acqua all'interno di matrici organiche come la FOS può essere limitante rispetto allo sviluppo delle flore batteriche aerobiche, la determinazione dell'IRDP ha come obiettivo la valutazione della stabilità del campione con un contenuto d'acqua ottimale. Per ulteriori dettagli rispetto a questo tipo di analisi si rimanda a quanto riportato dagli autori Adani et al. (2001).

### 3.1.3 Banchi prova per lo studio della riattivazione dei processi di degradazione e studio dei traccianti odorigeni emessi

Al fine di studiare il fenomeno di attivazione dei processi degradativi della FOS e altri rifiuti è stato allestito un banco prova utile alla simulazione delle caratteristiche emissive rilevate dalle indagini in situ. Tale fase di lavoro ha avuto come scopo quello di individuare, in funzione dei flussi realmente in gioco in vasca di coltivazione, l'effettiva capacità del rifiuto di produrre gas in seguito all'attivazione di processi di degradazione della sostanza organica contenuta

È noto che le condizioni in cui si verificano i processi di degradazione della sostanza organica, capaci di produrre gas e quindi potenziali emissioni odorigene, possono essere sia aerobiche che anaerobiche. Al fine di studiare il fenomeno di attivazione dei processi degradativi dei rifiuti oggetto di indagine sono state quindi simulate entrambe le condizioni.

I rifiuti utilizzati nel banco prova sono stati campionati direttamente dal punto di conferimento. Per ogni banco prova sono stati prelevati circa 300 kg di campione. Durante i campionamenti sono stati misurati la temperatura, il flusso di  $CH_4$  e  $CO_2$  e la concentrazione di  $H_2S$  dei gas emessi dal campione in fase di conferimento. Il metodo utilizzato per la stima dei flussi emissivi è quello della camera di accumulo statica precedentemente illustrato. Si sottolinea che il viaggio di trasferimento dei rifiuti oggetto di studio fra i produttori e la discarica, e quindi il tempo intercorso fra il caricamento del mezzo e l'effettivo conferimento,

è variabile. Alcuni rifiuti infatti sono prodotti nelle vicinanze dell'impianto di discarica che ha ospitato la sperimentazione, con tragitti inferiori al chilometro, altri invece sono stati trasportati anche per 30-40 km.

Per ogni prova effettuata il campione di rifiuto oggetto di indagine è stato inserito all'interno di un reattore ed è stato sottoposto a due differenti condizioni di prova:

- prove aerobiche, ipotizzando che la condizione di aerobiosi sia verificata nel caso in cui le condizioni ambientali garantiscano l'entrata di un flusso di aria all'interno dei rifiuti; il campione è stato sottoposto ad flusso di aria in modulo maggiore e di verso opposto al flusso di gas emesso e misurato nelle indagini in situ;
- prove anaerobiche, ipotizzando che le condizioni di anaerobiosi possono essere generate sia dall'attraversamento del flusso di gas emesso dai rifiuti sottostanti che provoca allontanamento dell'aria contenuta nel volume dei vuoti dei rifiuti conferiti, che dalla generazione di gas prodotto dai processi degradativi del rifiuto conferito stesso ostacolando quindi all'aria di penetrare al suo interno. In questo caso quindi il rifiuto all'interno del reattore è stato sottoposto ad un flusso di azoto (gas inerte) tale da creare condizioni di assenza di ossigeno.

I test sono stati svolti in un reattore adiabatico cilindrico con un volume utile di  $0.6 \text{ m}^3$ . Il reattore utilizzato ha un diametro interno di 80 cm ed una altezza totale di 150 cm. Al suo interno una griglia separa due volumi: un volume di 120 cm di altezza che viene riempito con il rifiuto sottoposto a prova ed un volume sottostante di 30 cm di altezza utilizzato come camera di calma per l'omogenea distribuzione del gas/aria in ingresso. Il reattore è inoltre dotato di una valvola per l'allontanamento degli eventuali colaticci eventualmente prodotti durante le prove (Figura 3.2).

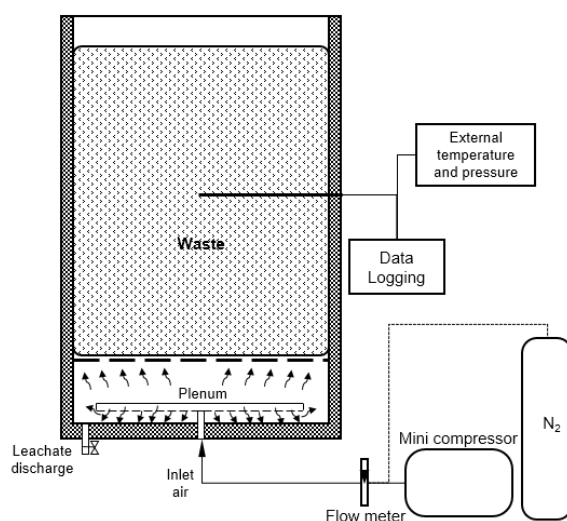


Figura 3.2: Schema del banco prova

Ogni prova ha previsto il riempimento del reattore ed il suo collegato ad un sistema di regolazione ed insufflaggio dal fondo di aria nella prova in condizioni aerobiche e di azoto nelle prove in condizioni anaerobiche. Per le prove aerobiche è stato utilizzato con un mini-compressore (FORTEK COMPR. FO 1/6, Bottarini, Italy) mentre nelle prove anaerobiche è stato utilizzato un riduttore di pressione collegato ad

una bombola di azoto (purezza 99%). Per la regolazione del flusso in ingresso al reattore è stato utilizzato un flussimetro ad area variabile (FR 2000, Key Instruments, USA). In base agli esiti delle analisi effettuate in situ e di alcune prove preliminari, i cui risultati saranno mostrati successivamente, si è deciso di mantenere i flussi di insufflaggio maggiore a 10 volte il flusso di biogas misurato in vasca di coltivazione (5 l/min).



*Figura 3.3: Immagini delle prove condotte, operazioni di misura e di riempimento del reattore*

Durante i test sono stati acquisiti in continuo i parametri indicatori dei processi di degradazione biologica. In particolare è stata monitorata la temperatura all'interno del reattore tramite una termocoppia di tipo K inserita a circa 50 cm dal fondo del volume utile. Dato che le prove sono state condotte all'esterno sotto una tettoia di protezione, sono state inoltre monitorate anche la temperatura e la pressione atmosferica (trasduttore di pressione, Delta Ohm-HD 9908 BARO, Italy). I dati sono stati acquisiti ad intervalli di 5 min attraverso un acquisitore automatico programmabile (Compact Field Point, National Instrument Inc., USA). La temperatura sulla parte più superficiale del reattore è stata misurata con un termometro a penetrazione (Testo 905-T1 sensor) ad intervalli regolari in concomitanza con le misure del flusso emesso dal campione sottoposto al test. Durante la prova, ad intervalli regolari, sono stati infatti misurati i flussi di  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  e le concentrazioni di  $\text{H}_2\text{S}$  con il metodo della camera di accumulo statica secondo il protocollo si misura schematizzato in Figura 3.4. Le prove sono state effettuate per ogni tipologia di rifiuto indagata con una durata di circa 48 ore al fine di simulare il comportamento dell'ammasso nelle prime ore dal conferimento.





Figura 3.4: Protocollo di misura dei flussi di  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  (a) e delle temperature superficiali (b)

Durante le prove sono stati inoltre effettuati i campionamenti dei gas emessi dai rifiuti sottoposti a prova per la determinazione dei composti osmogeni presenti. I campionamenti dei gas emessi dal campione sono stati effettuati prima dell'inizio della prova (ovvero prima dell'insufflaggio dell'aria/azoto) per la caratterizzazione delle emissioni prodotte dal campione tal quale (campionamento bianco) e dopo circa 8 ore dall'inizio della prova per la caratterizzazione dei gas emessi dai fenomeni di degradazione con riferimento al tempo che intercorre dal conferimento del rifiuto alla sua copertura al termine delle attività giornaliere. I campionamenti sono stati effettuati secondo il metodo previsto dalle linee guida tedesche (VDI 3475 1: 2003-01) utilizzato per sorgenti areali con flusso proprio. Il campionamento è stato effettuato con una camera di accumulo con diametro interno di 37.5 cm ed un volume di 24 l, equipaggiata internamente con un piccolo ventilatore per corretta miscelazione dei gas all'interno della camera. In Tabella 3.1 si riportano gli analiti determinati sui campioni dei flussi emessi dai banchi prova e la specifica tecnica analitica utilizzata. In particolare per acido acetico,  $\text{NH}_3$  ed  $\text{H}_2\text{S}$  sono state utilizzate fiale adsorbenti con campionatori a flusso controllato mentre la speciazione dei VOC è stata effettuata tramite un campionamento indiretto con canister. La tecnica analitica prevede il preconditionamento dei composti per condensazione in azoto liquido e l'analisi delle miscele campionate con tecniche cromatografiche abbinate a spettrometria di massa (GC-MS). Le analisi dei campioni effettuati sono state effettuate presso i laboratori Chelab Silliker.

Tabella 3.1: Caratterizzazione delle emissioni prodotte dai rifiuti oggetto di studio

Analita	Metodiche Utilizzate
acido acetico	NIOSH 1603 1994
$\text{NH}_3$	NIOSH 6015 1994
$\text{H}_2\text{S}$	NIOSH 6013 1994
VOC	U.S. EPA TO-15 1999

Come elemento utile per il confronto con le emissioni prodotte dai rifiuti nei banchi prova, le determinazioni analitiche di cui sopra sono state effettuate anche per un campione di gas di scarica prelevato tramite uno spillamento sulla linea principale del sistema di estrazione e recupero energetico dell'impianto che ha ospitato la sperimentazione.



## 3.2 Risultati e discussione

### 3.2.1 Rifiuti oggetto di studio

Come precedentemente detto, attenendosi alle valutazioni dell'autorità di controllo e quindi volendo studiare quali siano i rifiuti conferiti in discarica con un carico odorigeno rilevante, oltre alla FOS sono stati oggetto di indagine altre tipologie di rifiuti quali fanghi prodotti dalla depurazione di reflui urbani (CER 190805), fanghi da depurazione di reflui industriali non pericolosi (CER 190812), e altri fanghi da depurazione non pericolosi (CER 190814).

Nella seguente tabella riassumono le informazioni estratte dalla scheda di caratterizzazione ai fini dell'omologazione dei rifiuti in conferimento all'impianto da cui sono stati prelevati i campioni utilizzati sui banchi prova lo studio. In particolare quindi sono stati oggetto di studio la FOS (CER 190503) proveniente da due diversi impianti di stabilizzazione della frazione organica da raccolta differenziata (FOS1 e FOS2), i fanghi derivanti dal trattamento delle acque reflue urbane (CER 190805) prodotti da 5 impianti di depurazione (FC1, FC2, FC3, FC4 e FC5), fanghi provenienti dal trattamento delle acque reflue industriali (CER 190812) prodotti da un impianto di depurazione (FI1) ed altri fanghi prodotti da trattamento chimico-fisico dei fanghi di supero da tre impianti di trattamento delle acque reflue industriali (CER 190206 e CER 190814 con identificativo FI2, FI3, FI4).

Tabella 3.2: Sunto delle caratteristiche dei rifiuti oggetto di indagine, da schede per l'omologazione dei rifiuti conferiti in discarica

CER	Identificativo Campioni	Processo produttivo che genera il rifiuto (	Elenco delle materie prime o dei prodotti impiegati nel processo che origina il rifiuto
190503 Compost fuori specifica	FOS1	Frazione organica stabilizzata mediante digestione aerobica e conseguente trasformazione in compost della matrice organica proveniente dalla linea di selezione meccanica dell'impianto integrato di smaltimento dei Rifiuti Solidi Urbani di San Zeno - Arezzo	Rifiuti Urbani Indifferenziati da selezione meccanica
	FOS2	Scarto derivante dal processo di selezione e stabilizzazione aerobica dei rifiuti urbani tal quali	Rifiuti Urbani Indifferenziati da selezione meccanica
190805 Fanghi derivanti dal trattamento delle acque reflue urbane	FC1	Il rifiuto deriva dalla depurazione biologica delle acque reflue urbane e dei rifiuti liquidi di natura organica che vengono trattati nell'impianto di Ponte a Chiani. I rifiuti liquidi subiscono, dopo la separazione fisica dei materiali grossolani e pesanti, il trattamento biologico assieme ai restanti reflui nella parte principale dell'impianto. I fanghi di supero vengono stabilizzati in due vasche aerobiche con turbine di superficie, poi segue un ispessimento dinamico quindi la disidratazione meccanica mediante filtropressatura con addizione di polielettrolita cationico, con un secco medio superiore al 30%	Reflui Urbani, Rifiuti organici, Polielettrolita cationico, Ipoclorito di sodio
	FC2	I fanghi subiscono un processo di stabilizzazione anaerobica in due digestori, ispessimento dinamico e disidratazione meccanica mediante nastropressatura con addizione di polielettrolita cationico, con secco medio di circa 22-24%	Reflui Urbani, Polielettrolita cationico, Ipoclorito di sodio
	FC3	Il rifiuto deriva dalla depurazione biologica delle acque reflue urbane e dei rifiuti liquidi che vengono trattati nell'impianto di Casolino. I rifiuti urbani pervengono all'impianto direttamente dal sistema fognario di Arezzo e, dopo un trattamento primario di separazione dei materiali grossolani e pesanti, vengono sottoposti ai trattamenti secondari e terziario di tipo biologico per la depurazione. I rifiuti liquidi, accettati in base all'autorizzazione rilasciata dalla provincia di Arezzo ai sensi del D.Lgs. 22/96, subiscono, dopo la separazione fisica dei materiali grossolani e pesanti, un pretrattamento chimico fisico (alcalinizzazione) e biologico (con aria e/o ossigeno liquido), prima del vero e proprio trattamento biologico assieme ai restanti reflui nella parte principale dell'impianto. I fanghi una volta digeriti anaerobicamente vengono disidratati mediante centrifugazione.	Reflui urbani, Rifiuti organici come da autorizzazione, Polielettrolita cationico, Ossigeno puro, Ipoclorito di sodio, Acido cloridrico
	FC4	Fanghi provenienti dalla depurazione di reflui civili, avviati ad ispessimento e quindi a disidratazione meccanica tramite centrifuga.	Reflui urbani
	FC5	Il rifiuto è stato originariamente prodotto da impianti di trattamento/depurazione solo ed esclusivamente di origine civile. Il fango ottenuto deriva dai processi di sedimentazione primaria e secondaria con successivo ispessimento meccanico o naturale. Il rifiuto è generato dall'accorpamento degli stessi codici CER in ingresso all'impianto.	Agenti coagulanti e flocculanti in minime quantità.

CER	Identificativo Campioni	Processo produttivo che genera il rifiuto (	Elenco delle materie prime o dei prodotti impiegati nel processo che origina il rifiuto
190812 Fanghi prodotti dal trattamento biologico delle acque reflue industriali, diversi da quelli di cui alla voce 190811	F11	Trattamento biologico con denitrificazione e ossidazione-nitrificazione; presente un bacino di decantazione e ispessitore per i fanghi. Presente anche la disidratazione meccanica con nastro pressa con aggiunta di polielettrolita.	Polielettrolita Cationico e Hydrofloc383
	F12	Trattamento di reflui non pericolosi provenienti dalla pulizia delle fognature e fanghi da fosse settiche. I fanghi subiscono un trattamento fisico di pressatura.	Calce, Cloruro ferrico, Polielettrolita
190206 Fanghi prodotti dai trattamenti chimico-fisici, diversi da quelli di cui alla voce 190205	F13a da filtro pressatura F13b da centrifuga	Il rifiuto viene prodotto dal trattamento depurativo di tipo chimico-fisico di reflui speciali non pericolosi; nella fattispecie i vari rifiuti, in funzione del tenore di sostanze inquinanti, possono essere sottoposti ai seguenti trattamenti: 1) pretrattamento a grigliatura fine seguito, previa eventuale stoccaggio temporaneo, da un trattamento di flottazione preceduto da condizionamento con idrato di calcio ed, eventualmente, aggiunta di sali di ferro e polielettrolita; i fanghi originatisi vengono sottoposti ad un processo di disidratazione meccanica; 2) pretrattamento a grigliatura fine seguito da eventuale condizionamento con polielettrolita; i fanghi originatisi, previa eventuale stoccaggio temporaneo, vengono sottoposti ad un processo di disidratazione meccanica; 3) pretrattamento a grigliatura fine seguito, previa eventuale stoccaggio temporaneo, da un trattamento di chiariflocculazione effettuato mediante l'aggiunta di idrato di calcio e, eventualmente, di sali di ferro e polielettrolita; il refluo prodotto viene sottoposto a sedimentazione e i fanghi originatisi vengono sottoposti ad un processo di disidratazione meccanica; 4) pretrattamento a grigliatura fine seguito, previa eventuale stoccaggio temporaneo, da un trattamento di ossidazione chimica del tipo Fenton effettuato con soluzione acquosa di acqua ossigenata e sali di ferro; il refluo generatosi viene neutralizzato con idrato di calce e quindi sottoposto a sedimentazione; i fanghi originatisi vengono sottoposti ad un processo di disidratazione meccanica.	
190814 Fanghi prodotti da altri trattamenti delle acque reflue industriali, diversi da quelli di cui alla voce 190813	F14	Rifiuto originato dal trattamento presso l'impianto i rifiuti liquidi non pericolosi mediante il trattamento chimico – biologico, sedimentazione, ispessimento e filtro pressa. In particolare la linea di trattamento fanghi prevede: un comparto per l'ispessimento chimico, un ispessimento biologico, una vasca di contatto e una filtro pressatura.	Cloruro Ferrico, Polielettrolita e Calce Idratata

### 3.2.2 Stima dei flussi emessi in vasca di coltivazione

Di seguito si riportano i risultati delle misure campagne di misura dei flussi  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  effettuate in situ come prima attività progettuale per la valutazione delle condizioni emissive che si verificano in corrispondenza della vasca di coltivazione. Le misure sono state effettuate in tre giornate di campionamento. Durante i rilevamenti le condizioni meteorologiche sono risultate in linea con le medie stagionali (Tabella 3.3) e le tre giornate risultano complete e rappresentative rispetto alle normali attività di conferimento (considerando la giornata di lavoro dalle ore 8 alle ore 18) (Tabella 3.4).

In si riportano i dati meteorologici misurati in concomitanza alle misure effettuate nelle tre giornate.

Tabella 3.3: Condizioni meteorologiche rilevate durante i campionamenti

<i>I giornata di campionamento</i>		
Orario di campionamento	Temperatura [°C]	Pressione [mbar]
08:00	23.9	991
13:40	33.2	991
15:30	33.2	988
17:30	33.1	988
<i>II giornata di campionamento</i>		
Orario di campionamento	Temperatura [°C]	Pressione [mbar]
08:00	16.3	1000
10:00	18.1	1000
13:15	19.7	998
16:00	19.9	997
18:00	18.3	997
<i>III giornata di campionamento</i>		
Orario di campionamento	Temperatura [°C]	Pressione [mbar]
9:25	10	1001
12:00	14.3	1001
15:50	20.7	999
17:30	19.2	999

Al fine di valutare il maggior numero di condizioni che possono venirsi a creare durante le attività di conferimento giornaliere, i campionamenti sono stati effettuati prima dell'inizio dei conferimenti, dopo il conferimento di alcuni rifiuti identificati come "altamente odorigeni" e al termine della stesura della copertura giornaliera effettuata con terre di scavo recapitate nell'area di discarica. Per ognuno dei singoli momenti di misura sono state eseguite 6 rilevazioni in punti distinti dell'area di conferimento.

Tabella 3.4: Tabella riassuntiva dei conferimenti dei rifiuti oggetto di studio con riferimento alle giornate di campionamento

Storico Conferimenti: I giornata di campionamento
I Misura ore 8:00 su copertura giorno precedente (TERRE)
FOS1
FOS1
FC3
FC4
FOS1
II Misura ore 13:40
III Misura ore 15:30
La copertura giornaliera veniva effettuata con TERRE
IV Misura ore 17:30
Storico Conferimenti: II giornata di campionamento
I Misura ore 8:00 su copertura giorno precedente
FC5
II Misura ore 10:00
FC2
FOS1
FI3
FOS1
FC4
FOS1
III Misura ore 13:15
FOS2
IV Misura ore 16:00
Ultimo strato di conferimento realizzato con FOS2
V Misura ore 18:00
Storico Conferimenti: III giornata di misure
FI4
I Misura ore 9:25
FOS1
FOS1
II Misura ore 12:00
FOS1
FOS1
III Misura ore 15:50
FOS2
A fine sperimentale la copertura giornaliera veniva effettuata solo in parte con terra
IV Misura ore 17:30

Il flusso medio giornaliero rilevato nella prima giornata di indagine, è pari a circa 6.5 moliCH<sub>4</sub>/m<sup>2</sup>giorno e 20.1 moliCO<sub>2</sub>/m<sup>2</sup>giorno, mentre si rileva una concentrazione media di H<sub>2</sub>S pari a 2 ppm (Tabella 3.5). Nel corso delle elaborazione e restituzione dei dati grezzi rilevati in campo si è osservato che il paramento più stabile e affidabile, e per questo preso a riferimento nella trattazione, è risultato il flusso di CO<sub>2</sub> (stabilità segnale strumentale).

Dalla restituzione grafica dell'andamento dei flussi medi rilevati in relazione con la pressione atmosferica (Figura 3.5), si osserva un andamento crescente del flusso di CO<sub>2</sub> alla diminuzione della pressione atmosferica. Tale aumento è registrato nelle ultime due misurazioni di cui l'ultima effettuata in presenza di

copertura giornaliera. Questo andamento risulta ancora più evidente se si sommano i moduli dei flussi di CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, approssimando tale somma al flusso di gas di scarica totalmente emesso (Figura 3.6).

Tabella 3.5: Flussi emissivi rilevati nella I giornata di misura

Orario campionamento	Flusso CH <sub>4</sub>		Flusso CO <sub>2</sub>		CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub>	Flusso max	Flusso max	H <sub>2</sub> S	
	CH <sub>4</sub>		CO <sub>2</sub>			CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>		
	[moliCH <sub>4</sub> /m <sup>2</sup> giorno]		[moliCO <sub>2</sub> /m <sup>2</sup> giorno]			[moliCH <sub>4</sub> /m <sup>2</sup> giorno]	[moliCO <sub>2</sub> /m <sup>2</sup> giorno]	[ppm]	
08:30	2.58	±1.91	15.35	±6.56	0.17	6.50	27.01	1.91	±0.28
13:40	3.76	±2.36	12.61	±3.46	0.30	6.38	15.18	2.16	±0.27
15:30	10.33	±9.06	17.28	±18.57	0.60	23.38	49.88	1.91	±0.54
17:30	9.42	±12.69	35.17	±46.04	0.27	24.03	88.33	1.35	±0.68
Medie giornaliere	6.52		20.10		0.34	15.07	45.10	1.83	

\* media su 6 punti di misura

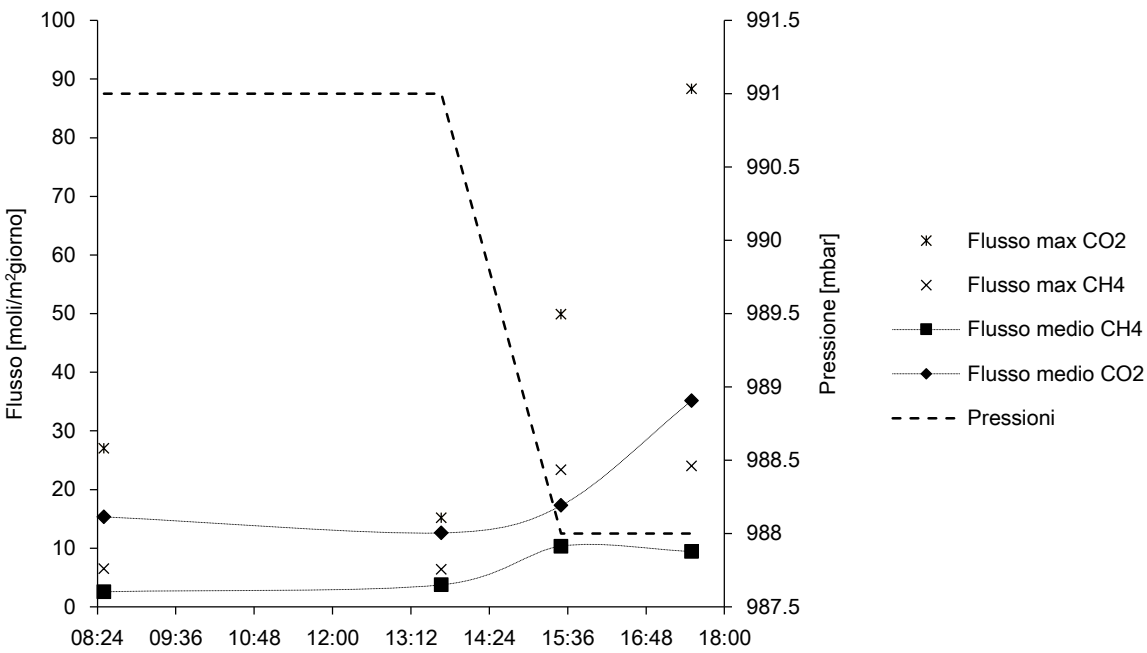


Figura 3.5: Andamento dei flussi emissivi e della pressione atmosferica rilevati nella I giornata di misura

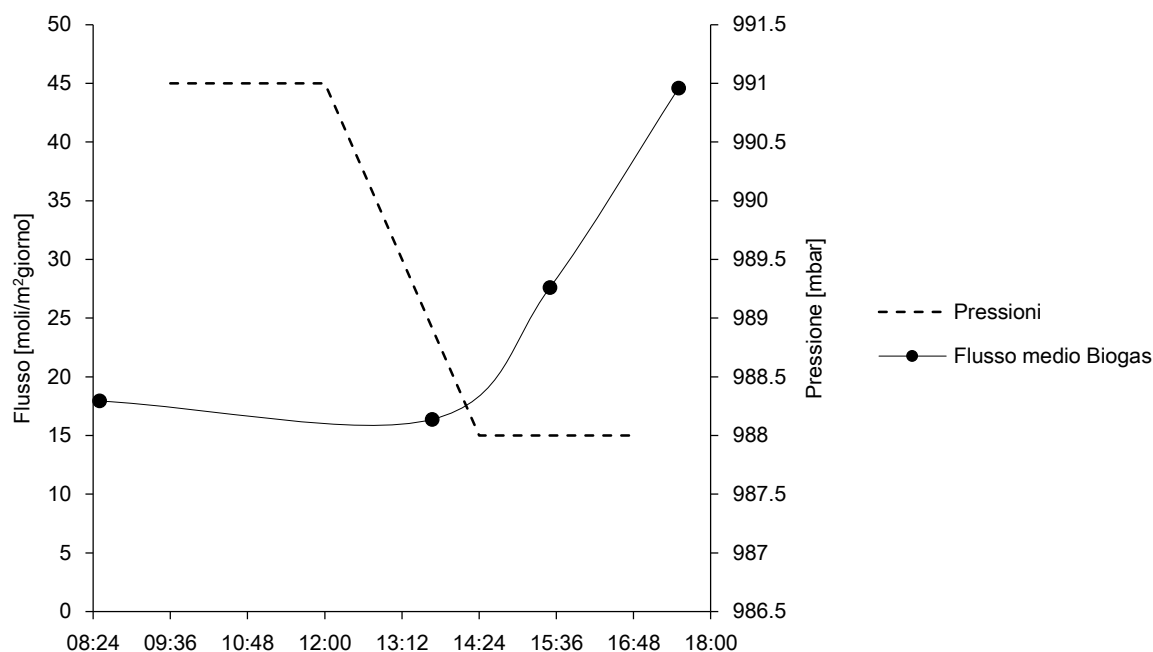


Figura 3.6: Flusso medio stimato nella I giornata di misura

Il flusso medio giornaliero stimato dalle misure effettuate nella seconda campagna di misura è di circa 3.5 mol<sub>CH<sub>4</sub></sub>/m<sup>2</sup>giorno e 16.2 mol<sub>CO<sub>2</sub></sub>/m<sup>2</sup>giorno, in termini di concentrazione di H<sub>2</sub>S in media si rilevano circa 8 ppm (Tabella 3.6).

Dalla restituzione grafica dell'andamento dei flussi medi rilevati in relazione con la pressione atmosferica si osserva un andamento più incerto se confrontato con i risultati ottenuti nella prima giornata di misure.

Durante il conferimento in effetti non si determinano relazioni chiare fra il flusso rilevato e le condizioni ambientali e gestionali in essere. La prima rilevazione, effettuata prima dell'avvio dei conferimenti, su FOS2, mostra bassi livelli di flusso compatibilmente ad una pressione rilevata pari a 1000 mbar, in abbassamento nell'arco del turno lavorativo. Prendendo a riferimento i flussi di CO<sub>2</sub>, le misure intermedie si attestano su valori di flusso compresi fra 12 e 13 mol<sub>CO<sub>2</sub></sub>/m<sup>2</sup>giorno per poi aumentare al termine del turno di lavoro. Infatti, dopo la realizzazione della copertura giornaliera, il flusso si porta a circa 34 mol<sub>CO<sub>2</sub></sub>/m<sup>2</sup>giorno in corrispondenza al più basso valore di pressione rilevato durante la giornata (997 mbar).

Tabella 3.6: Flussi emissivi rilevati nella II giornata di misura

Orario campionamento	Flusso CH <sub>4</sub>		Flusso CO <sub>2</sub>		CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub>	Flusso max	Flusso max	H <sub>2</sub> S	
	[molCH <sub>4</sub> /m <sup>2</sup> giorno]		[molCO <sub>2</sub> /m <sup>2</sup> giorno]			CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>		
						[molCH <sub>4</sub> /m <sup>2</sup> giorno]	[molCO <sub>2</sub> /m <sup>2</sup> giorno]	[ppm]	
08:30	0.40	±0.60	7.39	±13.90	0.30	1.45	35.52	1.55	±1.31
10:00	4.84	±5.49	13.08	±12.62	0.46	13.43	34.15	12.56	±5.41
13:15	1.17	±1.02	14.84	±11.74	0.15	2.70	36.19	8.98	±5.85
16:00	2.27	±2.14	11.80	±10.42	0.56	5.48	29.07	5.06	±1.30
18:00	8.78	±11.77	33.82	±24.45	0.20	26.85	61.21	9.85	±10.3
Medie giornaliere	3.49		16.19		0.33	9.98	39.23	7.60	

\* media su 6 punti di misura

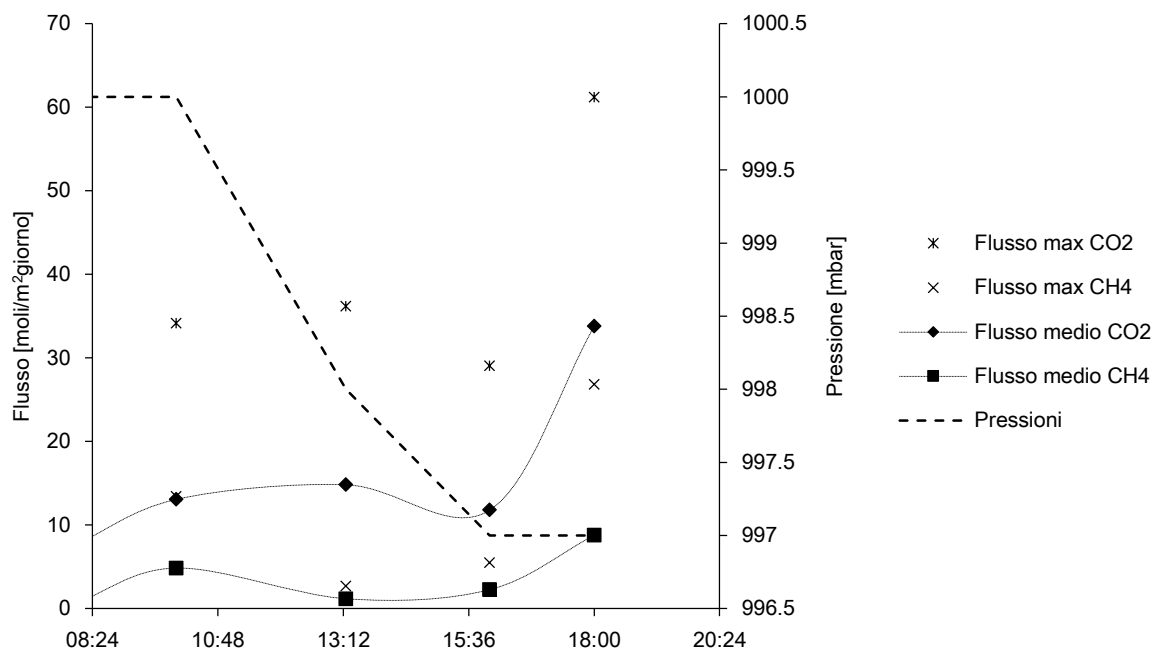


Figura 3.7: Andamento dei flussi emissivi e della pressione atmosferica rilevati nella II giornata di misura

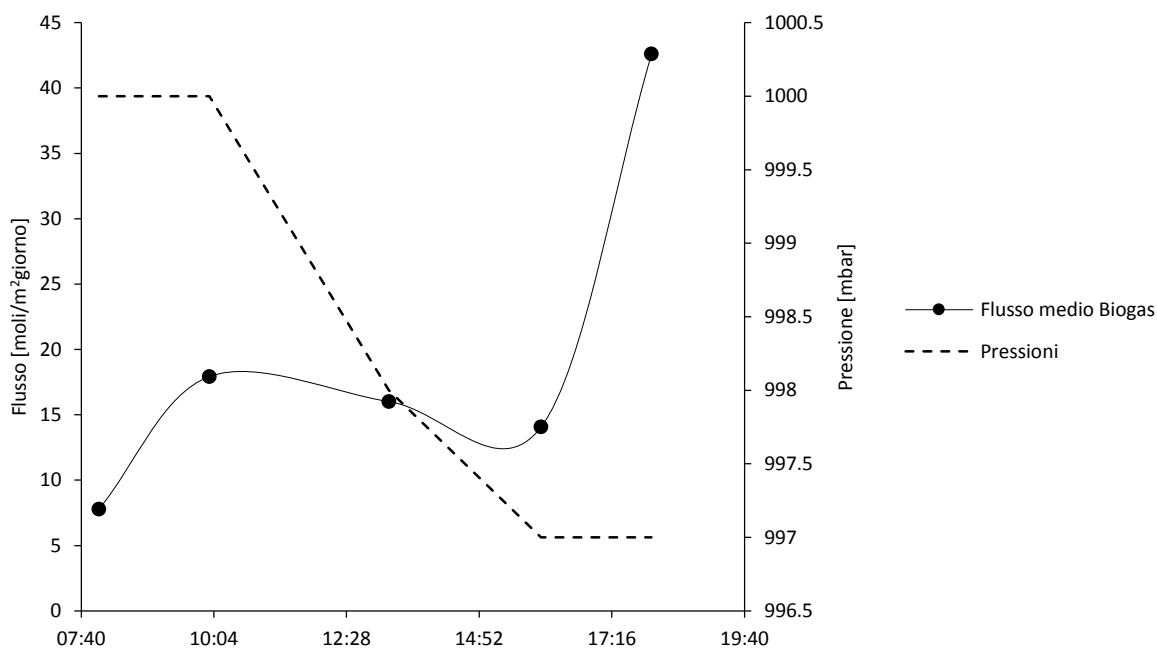


Figura 3.8: Flusso medio stimato nella II giornata di misura

Nella terza giornata di campionamento la copertura giornaliera è stata realizzata in parte con terra ed in parte con FOS2. In questo modo è stato possibile andare a confrontare i flussi emessi dalle due tipologie di copertura nelle medesime condizioni operative.

Il flusso medio giornaliero nella terza campagna di misure è di circa 5 mol $\text{CH}_4/\text{m}^2\text{giorno}$  e 20 mol $\text{CO}_2/\text{m}^2\text{giorno}$ , ed in media si rilevano circa 3 ppm di  $\text{H}_2\text{S}$ .

Nella terza giornata di misura si verifica un andamento della pressione simile alle altre giornate di misura dove sostanzialmente si osserva una diminuzione della stessa di qualche millibar nell'arco del turno



lavorativo. Il flusso emesso risulta basso nella prima misura ove il valore di pressione è maggiore (1001 mbar), e si attesta su valori medi durante le altre misure della giornata.

Tabella 3.7: Flussi emissivi rilevati nella III giornata di misura

Orario campionamento	Flusso CH <sub>4</sub>		Flusso CO <sub>2</sub>		CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub>	Flusso max	Flusso max	H <sub>2</sub> S	
	CH <sub>4</sub>		CO <sub>2</sub>			CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>		
	[moliCH <sub>4</sub> /m <sup>2</sup> giorno]		[moliCO <sub>2</sub> /m <sup>2</sup> giorno]			[moliCH <sub>4</sub> /m <sup>2</sup> giorno]	[moliCO <sub>2</sub> /m <sup>2</sup> giorno]	[ppm]	
09:25	1.15	±0.46	14.26	±8.21	0.08	1.82	28.12	2.15	±0.10
12:00	9.58	±5.77	21.65	±10.03	0.44	18.69	33.44	2.22	±0.45
15:50	6.29	±5.28	19.50	±26.57	0.32	13.99	72.06	3.07	±1.10
17:30 TERRA	6.10	±2.37	18.58	±8.08	0.33	8.42	28.89	3.51	±0.47
17:30 FOS 2	1.44	±0.15	25.70	±2.87	0.06	1.54	28.97	3.70	±0.65
Medie giornaliere	4.91		19.93		0.24	8.89	38.29	2.93	

\* media su 6 punti di misura

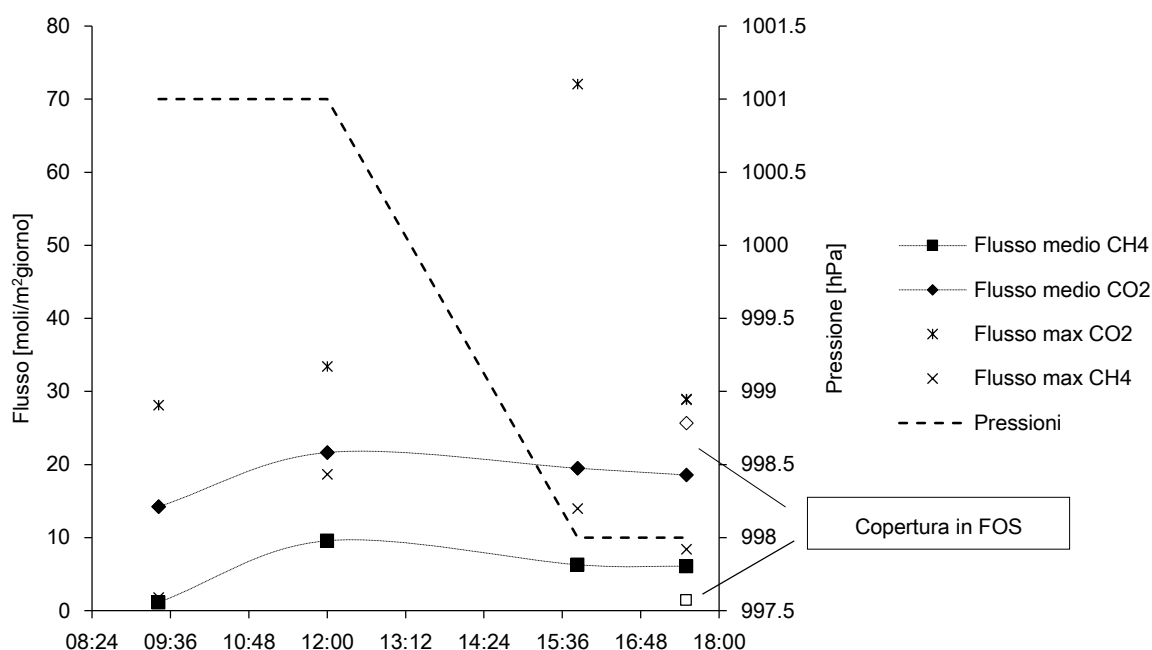


Figura 3.9: Andamento dei flussi emissivi e della pressione atmosferica rilevati nella II giornata di misura

Al termine dei conferimenti la copertura giornaliera è stata realizzata ai fini sperimentali metà in FOS2 e metà in terra. I flussi rilevati nella parte realizzata con terra mostrano un differente rapporto CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> rispetto i flussi misurati sulla FOS2. In particolare dai flussi misurati si può osservare la capacità ossidativa della FOS nei confronti del metano, buona parte viene infatti convertito in CO<sub>2</sub> ad opera dei batteri aerobi eterotrofi ossidanti metanotrofi, che di norma trovano un ambiente confortevole al loro sviluppo in mezzi porosi ricchi di nutrienti (come la FOS o il Compost). Questo argomento sarà oggetto di approfondimento dell'ultimo capitolo del presente lavoro di tesi.

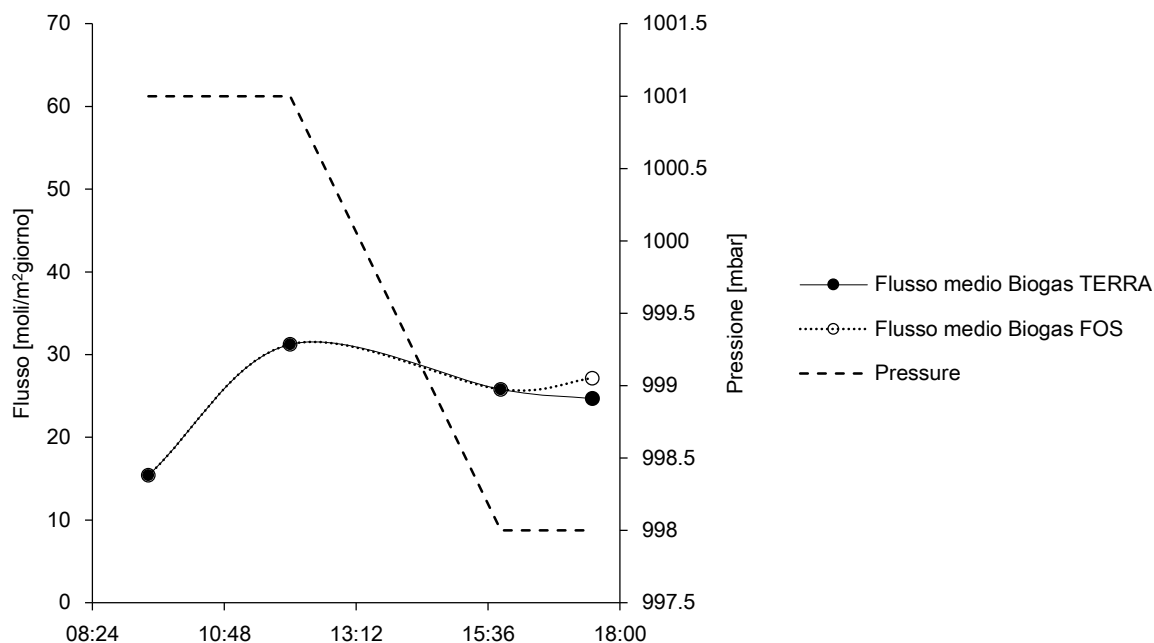


Figura 3.10: Flusso medio stimato nella III giornata di misura



Figura 3.11: immagini delle coperture analizzate presenti in area di coltivazione nella III giornata di misura

### 3.2.2.1 Determinazione del flusso caratteristico da utilizzare sui banchi prova

I flussi misurati in questa fase di lavoro, sono stati utilizzati per valutare l'ordine di grandezza dei flussi emessi che sono simulati nel banco prova utilizzato per lo studio della riattivazione dei processi di degradazione e lo studio dei traccianti odorigeni emessi in condizioni aerobiche ed anaerobiche. In particolare questo è stato determinato come media dei flussi medi massimi registrati nelle tre campagne di misura (Tabella 3.8).

Tali flussi rappresentano picchi emissivi, per questo sono stati presi a riferimento come limite estremo inferiore per le successive fasi della sperimentazione; tuttavia si è cautelativamente scelto di imporre nei banchi prova flussi 10 volte maggiori a quelli rilevati nelle indagini in campo.

Tabella 3.8: Stima del flusso emissivo da utilizzare sui banchi prova

	Media flusso max CH <sub>4</sub> [moliCH <sub>4</sub> /m <sup>2</sup> giorno]	Media flusso max CO <sub>2</sub> [moliCO <sub>2</sub> /m <sup>2</sup> giorno]
I giornata di misura	15.07	45.10
II giornata di misura	9.98	39.23
III giornata di misura	8.89	38.29
Media flussi massimi	11.31	40.87

Analizzando suddetti flussi in funzione delle pressione media delle singole giornate si osserva come i picchi emissivi siano in forte correlazione con i livelli di pressione atmosferica, a basse pressioni infatti corrispondo i flussi rilevati maggiori. In generale dalle analisi effettuate in vasca di coltivazione emerge che i flussi emissivi sono caratterizzati da una variabilità significativa (alte deviazione standard dei dati misurati). Questo è probabilmente dovuto al fatto che le superfici campionate durante le varie fasi della coltivazione (ovvero i rifiuti stessi) mostrano caratteristiche fortemente eterogenee ed in generale solo la prima e l'ultima misura delle singole giornate (effettuate sulle coperture giornaliere) sono state fatte su un mezzo poroso più omogeneo.

Si osserva quindi una forte variabilità dei dati misurati, con conseguente difficoltà di interpretazione dei risultati delle indagini in campo, in particolare rispetto alla correlazione fra i flussi emissivi ed il conferimento di rifiuti ad alto carico odorigeno. In generale l'unico parametro forzante il fenomeno emissivo sembra essere la pressione atmosferica come si evince dal grafico in Figura 3.12 che rappresenta la correlazione fra i flussi medi massimi delle giornate di campionamento e le pressioni medie rilevate durante le misure.

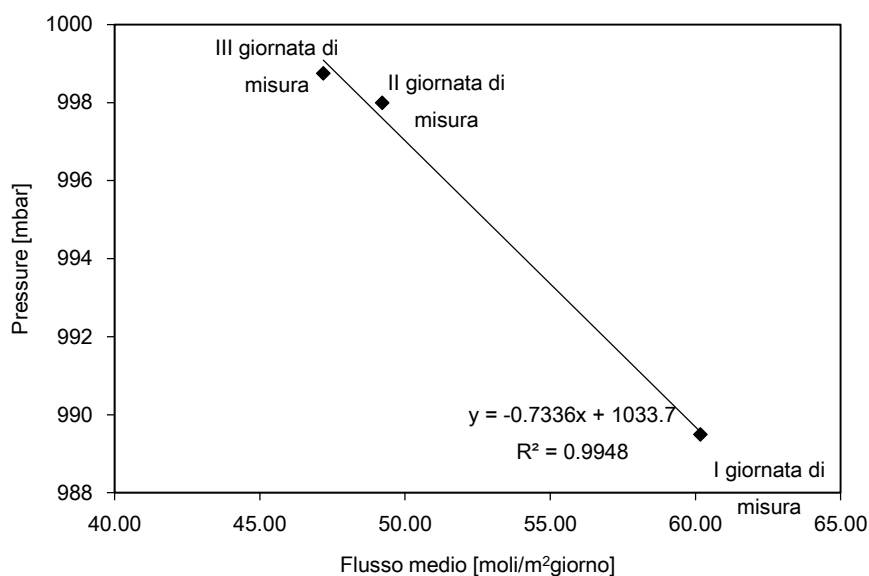


Figura 3.12: Correlazione fra la pressione ed la media dei flussi massimi rilevati nelle giornate di campionamento

### 3.2.3 Analisi dei gas prodotti dai rifiuti in condizioni controllate

La seconda fase delle attività progettuali ha previsto la realizzazione di test di metanazione al fine di verificare la produzione di gas in condizioni controllate di laboratorio e di determinare un indicatore della stabilità biologica dei rifiuti oggetto di indagine. Le produzioni stimate devono essere considerate come "potenziali", ovvero le massime produzioni possibili in condizioni ambientali ottimali per le flore batteriche anaerobiche.

Dato che l'obiettivo principale del progetto è stato quello di valutare le condizioni emissive dei rifiuti osmogeni in fase di conferimento, oltre all'indicazione della stabilità biologica dei rifiuti analizzati (GB21), le produzioni di biogas sono state monitorate in particolare nelle prime 24 ore di attivazione del processo degradativo. I test sono stati effettuati due successivi allestimenti.

In Tabella 3.9 si riportano le caratteristiche dei campioni di cui sono stati misurati i GB nel primo set di prove, nel quale con riferimento ai codici identificativi dei campioni riportati in Tabella 3.9, i test sono stati effettuati sui campioni FOS1, FOS2, fanghi civili (ottenuti miscelando FC1 e FC2) e fanghi industriali (ottenuti miscelando FI1 e FI2).

*Tabella 3.9: Caratterizzazione dei substrati utilizzati nei test di metanazione, primo set di prove*

Identificativo Campioni	TS [%, p/p]	TVS [%, p/ps]	pH
FOS1	58.22	49	6.27
FOS2	94.51	43	8.72
FC1-FC2	28.12	55.55	7.7
FI1-FI2	29.60	62.73	7.19

Confrontando i due campioni di FOS si osserva una notevole differenza in termini di contenuto di TS, nonché dell'umidità presente nei campioni; come atteso invece i fanghi sono caratterizzati da un tenore di solidi molto inferiore, tipici delle frazioni palabili.

Dai risultati del GB test a 8 ore (Tabella 3.10), si osserva che il campione FOS1 è caratterizzato da una produzione di biogas in termini di  $\text{Nm}^3/\text{t}$  di rifiuto tal quale circa doppia se confrontata con il campione di FOS2. Le produzioni di gas rilevate per i campioni di fanghi civili e fanghi industriali sono inferiori alle produzioni di gas rilevate per il campione di FOS2. Per il campione di fanghi industriali inoltre si rileva la presenza di un effetto inibente confronti della flora batterica metanigena sviluppata nei batch (Figura 3.13).

*Tabella 3.10: Risultati dei test di metanazione, test sulle 8 ore, primo set di prove*

Identificativo Campioni	GB 8h [ $\text{Nm}^3/\text{t}$ ]	GB 8h [ $\text{NI}/\text{kg}_{\text{TS}}$ ]	GB 8h [ $\text{NI}/\text{kg}_{\text{TVS}}$ ]
FOS1	3.7	6.37	12.73
FOS2	2.0	2.10	4.75
FC1-FC2	1.52	5.40	9.97
FI1-FI2	0.95	3.19	5.45

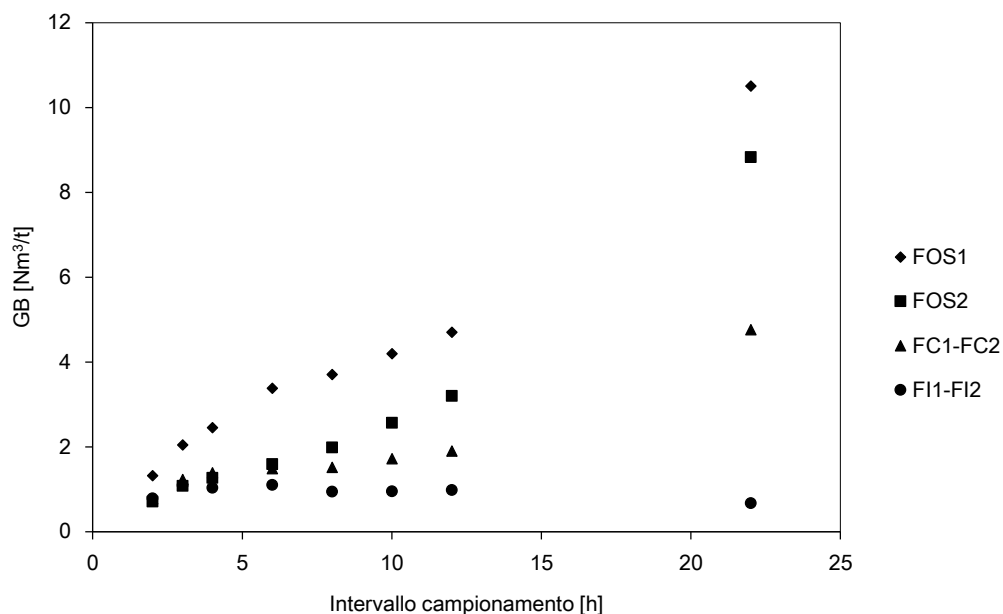


Figura 3.13: Andamento delle produzioni di biogas in condizioni controllate sulle 24 ore, primo set di prove

Il grafico di Figura 3.14 riporta la composizione del gas prodotto dopo 24 ore di incubazione della dai singoli substrati. Dato che nelle 24 ore di incubazione il campione di fanghi industriali non ha prodotto gas non è stato possibile verificarne la composizione dei gas. I gas prodotti in condizioni controllate dai campioni di FOS1 e FOS2 mostrano un rapporto  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  inferiore a 1, con concentrazioni di metano pari al 18 % v/v per il campione di FOS2 ed al 26 % v/v per il campione di FOS1. In tutti i campioni di gas si rilevano inoltre significative concentrazioni di  $\text{O}_2$  probabilmente ancora presente all'interno del campione.

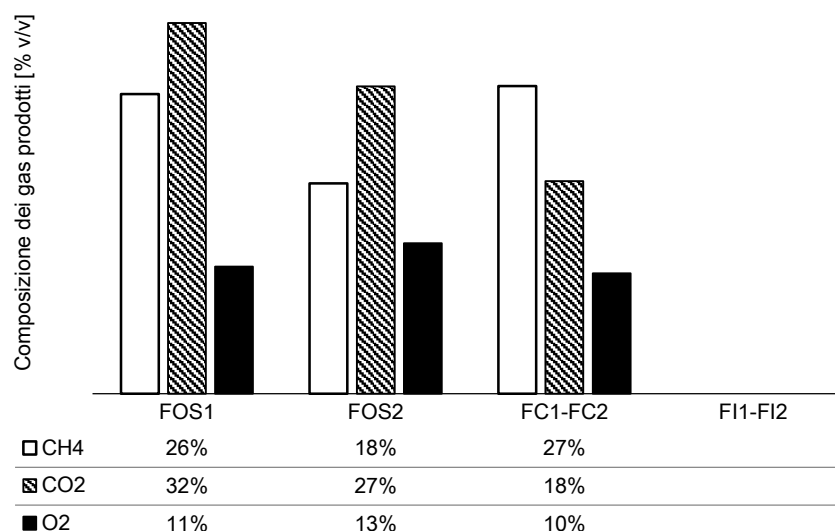


Figura 3.14: Composizione del gas campionato dopo 24 ore di incubazione, test di metanazione

Nel secondo set di prove, i test di metanazione sono stati effettuati sui campioni FOS dei medesimi produttori (FOS1 e FOS2), e su campioni di fanghi civili ed industriali prodotti da differenti impianti (FC5, FI3a e FI3b). In Tabella 3.11 se ne riporta la caratterizzazione analitica.

I due campioni di fanghi industriali FI3, anche se prodotti dallo stesso impianto e dallo stesso mezzo di conferimento sono caratterizzati da valori di pH significativamente differenti, per questo si è scelto non di non mescolare le due aliquote ma valutarne separatamente la produzione di gas in ambiente controllato. Alla vista inoltre si osservavano inoltre diverse caratteristiche nel colore e nella consistenza per cui si ipotizza che i due fanghi abbiano subito differenti processi di ispessimento, il che risulta possibile secondo quanto riportato nella relativa scheda di omologazione. In particolare si ipotizza che il campione FI3a sia un fango che ha subito un processo di nastropressatura con aggiunta di calce (pH = 11) mentre il fango che compone il campione FI3b sia stato inspessito mediante centrifugazione (pH = 7.5).

*Tabella 3.11: Caratterizzazione dei substrati utilizzati nei test di metanazione, secondo set di prove*

Identificativo Campioni	TS [%, p/p]	TVS [%, p/ps]	pH
FOS1	73.00	49	7.2
FOS2	92.75	47	6.2
FC5	51.00	12.12	7.8
FI3a	35.87	50.12	11.4
FI3b	26.19	82.30	7.5

I valori di GB misurati dopo 8 ore di incubazione per i due campioni di FOS (Tabella 3.12) confermano sostanzialmente i risultati del primo set di prove, la produzione di gas in termini di  $\text{Nm}^3/\text{t}$  del campione di FOS1 è più del doppio di quella misurata per il campione di FOS2. La produzione di gas rilevata per i campioni di fanghi civili ed il campione FI3b di fanghi industriali, ovvero il campione di fango centrifugato con pH pari a 7.5, sono confrontabili con quanto rilevato per il campione di FOS2. Un effetto inibente significativo è rilevato invece per il campione FI3b, per il quale, dalla elaborazione dei dati grezzi, risultano quantitativi di biogas prodotto negativi dovuto ad un consumo dei volumi nello spazio di testa dei batch (respirazione) (Figura 3.15).

*Tabella 3.12: Risultati dei test di metanazione, test sulle 8 ore, secondo set di prove*

Identificativo Campioni	GB 8h [ $\text{Nm}^3/\text{t}$ ]	GB 8h [ $\text{NI}/\text{kg}_{\text{TS}}$ ]	GB 8h [ $\text{NI}/\text{kg}_{\text{TVS}}$ ]
FOS1	2.6	3.6	7.2
FOS2	1.0	1.4	2.2
FC5	0.9	3.6	5.2
FI3a	-0.3	-0.6	-2.8
FI3b	1.0	2.8	5.6

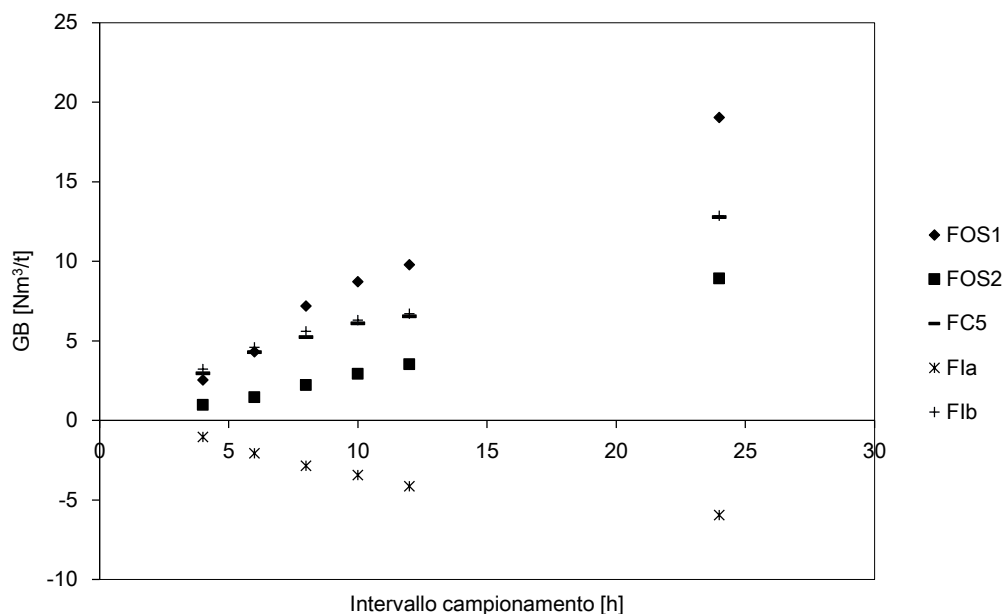


Figura 3.15: Andamento delle produzioni di biogas in condizioni controllate sulle 24 ore, secondo set di prove

I risultati dei test di incubazione in condizioni anaerobiche controllate mostrano, sia nel primo che nel secondo set di prove, che la maggior produzione di biogas nell'arco delle 24 ore è da attribuire alla FOS1, indicando quindi una capacità di riattivazione dei processi di degradazione significativamente più rapida rispetto agli altri substrati analizzati.

### 3.2.4 Banchi prova per lo studio della riattivazione dei processi di degradazione

Dai test di metanazione risulta che fra i rifiuti oggetto di studio quelli caratterizzati dalle maggiori emissioni potenziali sono i due campioni di FOS, ed in particolare il campione di FOS1 per la quale venivano rilevate le maggiori produzioni in entrambe i set di prove. Per questo le prove di flussaggio sui banchi prova per la simulazione delle condizioni di scarica sono state svolte principalmente su questo flusso di rifiuti.

#### 3.2.4.1 Prove condotte in condizioni aerobiche

Di seguito si riportano i risultati delle prove eseguite sui flussi di interesse, FOS1 e FOS2, in condizioni aerobiche. Durante le prove il campione all'interno del reattore è stato attraversato da un flusso costante di aria e sono stati monitorati i principali parametri indicatori di processi attivi di degradazione della sostanza organica.

Le temperature dei campioni di FOS1 e FOS2 rilevate in fase di conferimento sono entrambe piuttosto alte e pari rispettivamente a 59°C e 53°C. Mentre per il campione di FOS2 i flussi emissivi risultano inferiori al limite di rilevabilità strumentale, il campione FOS1 è caratterizzato da un flusso di CH<sub>4</sub> pari a 1.82

mol<sub>i</sub>CH<sub>4</sub>/m<sup>2</sup>giorno. Anche in termini di CO<sub>2</sub> i flussi emessi in fase di conferimento risultano maggiori per il campione di FOS1 rispetto a quanto rilevato per l'altro campione, in particolare si rileva un flusso di 19.80 mol<sub>i</sub>CO<sub>2</sub>/m<sup>2</sup>giorno per il campione di FOS1 ed un flusso pari a 3.37 mol<sub>i</sub>CO<sub>2</sub>/m<sup>2</sup>giorno per il campione di FOS2. Nelle emissioni campionate dai due campioni in fase di conferimento si rilevano invece concentrazioni confrontabili di H<sub>2</sub>S (Tabella 3.13).

Tabella 3.13: Condizioni di conferimento dei campioni FOS1 e FOS2 utilizzati nei banchi prova aerobici

	FOS1	FOS2
Temperatura [°C]	59	53
Flusso CH <sub>4</sub> [mol <sub>i</sub> CH <sub>4</sub> /m <sup>2</sup> giorno]	1.82	0.03
Flusso CO <sub>2</sub> [mol <sub>i</sub> CO <sub>2</sub> /m <sup>2</sup> giorno]	19.80	3.37
Concentrazione H <sub>2</sub> S [ppm]	1.21	1.78

Le caratteristiche fisico-chimiche dei due campioni di FOS sono riportate in Tabella 3.14. Il campione di FOS1 è caratterizzato da una maggiore densità apparente probabilmente a causa del maggiore contenuto d'acqua che caratterizza questo campione (40.18 % v/v) rispetto al campione di FOS2 (17.50 % v/v). In termini di contenuto di sostanza organica di due campioni presentano sostanzialmente i medesimi valori di TVS pari a circa il 42% p/ps. I due campioni presentano inoltre due valori di pH significativamente differenti, il pH del campione di FOS1 è spostato verso valori acidi (6.44) mentre il campione di FOS2 è caratterizzato da pH basici (8.40). Osservando i valori degli indici di stabilità biologica misurati per i due campioni di evidenza che il campione di FOS2 è in generale caratterizzato da una maggiore stabilità. In condizioni anaerobiche controllate questo campione fa rilevare una minore produzione di gas (GB21 pari a 180 NI/kg<sub>TVS</sub>) mentre in condizioni aerobiche si misurano minori consumi di ossigeno da parte del campione, sia quando sottoposto a test respirometrico alle condizioni di conferimento che quando standardizzato rispetto alla sua umidità (IRDR pari a 849 mgO<sub>2</sub>/kg<sub>TVSh</sub> e IRDP pari a 849 mgO<sub>2</sub>/kg<sub>TVSh</sub>). Entrambe i campioni sono caratterizzati da valori di CIM poco superiori al 56% p/p e quindi a simili valori di umidità a cui si svolgono le prove respirometriche in condizioni standard. Il campione di FOS1 si trovava, al momento del conferimento, già nelle condizioni di umidità standard e non si è quindi resa necessaria la sua umidificazione per la misura dell'IRDP (IRDP=IRDR). Osservando i valori di IRD misurati per i due campioni, ai sensi della classificazione riportata dalla UNI TS 11184:2006 il campione di FOS1 può essere definito come un *materiale in corso di degradazione* (IRD fra 1000 e 1500 mgO<sub>2</sub>/kg<sub>TVSh</sub>) mentre il campione di FOS2 risulta un materiale *molto stabile* nelle sue condizioni di conferimento (IRD minore di 500 mgO<sub>2</sub>/kg<sub>TVSh</sub>) e *moderatamente stabile in fase finale di maturazione* in condizioni standardizzate, ovvero a seguito della sua umidificazione.

Tabella 3.14: Caratteristiche dei campioni di FOS1 e FOS2 utilizzati nei banchi prova aerobici

	FOS1	FOS2
Densità apparente [kg/m <sup>3</sup> ]	575	431
Porosità [% v/v]	49	56
TS [% p/p]	59.62	82.50
UM [% p/p]	40.38	17.50
TVS [% p/ps]	42.87	42.49
pH	6.44	8.40
GB21 [NI/kg <sub>TVS</sub> ]	276	180
CIM [% p/p]	54.56	54.65
IRDP [mgO <sub>2</sub> /kg <sub>TVSh</sub> ]	1195	849
IRDR [mgO <sub>2</sub> /kg <sub>TVSh</sub> ]	1195	427



Durante le prove aerobiche, la temperatura del campione di FOS1 mostra un incremento significativo nelle prime ore di flussaggio, ed in particolare la temperatura massima di 75°C viene raggiunta dopo circa 40 ore (Figura 3.16). Dopo 40 ore di flussaggio si rileva un lento decremento delle temperature, che al termine del test risultano ancora elevate (61°C circa). La temperatura esterna risulta essere piuttosto stabile durante la prova e dal suo andamento possiamo concludere che le condizioni ambientali esterne (temperatura e pressione) non hanno influenzato lo svolgimento della prova.

Da un punto di vista emissivo, durante la prova sono misurati flussi significativi sia di CH<sub>4</sub> che di CO<sub>2</sub> (Tabella 3.15) ed in particolare i flussi massimi si rilevano a 29 ore dall'inizio della prova (6.82 mol<sub>i</sub>CH<sub>4</sub>/m<sup>2</sup>giorno e 203.89 mol<sub>i</sub>CO<sub>2</sub>/m<sup>2</sup>giorno). Le concentrazioni di H<sub>2</sub>S invece si mantengono costanti e pari circa a 1 ppm, concentrazione misurata anche in fase di conferimento sul campione tal quale. Le temperature superficiali misurate in concomitanza all'analisi dei flussi emissivi rispecchiano invece quanto rilevato internamente al reattore, indicando che i processi di degradazione biologica attivati durante la prova hanno interessato l'intero campione all'interno nel reattore.

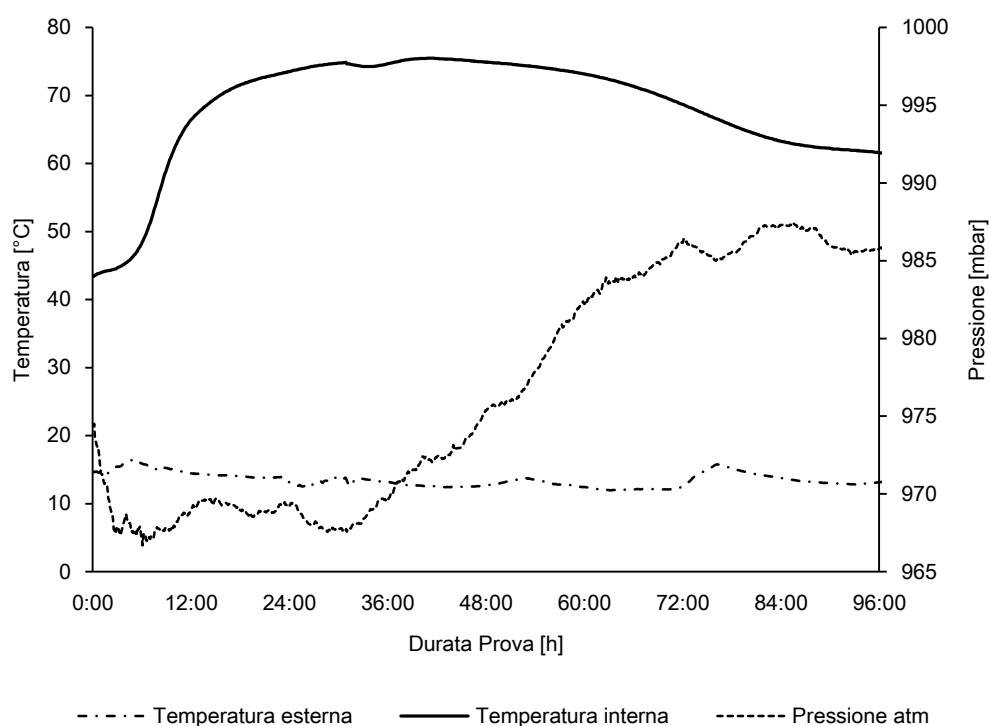


Figura 3.16: Dati rilevati sul banco prova aerobico, FOS1

Tabella 3.15: Analisi delle emissioni e delle temperature superficiali rilevate durante il banco prova aerobico, FOS1

[h]	Flusso medio		Flusso massimo		H <sub>2</sub> S [ppm]	Temp.Sup. [°C]
	[mol <sub>i</sub> CH <sub>4</sub> /m <sup>2</sup> giorno]	[mol <sub>i</sub> CO <sub>2</sub> /m <sup>2</sup> giorno]	[mol <sub>i</sub> CH <sub>4</sub> /m <sup>2</sup> giorno]	[mol <sub>i</sub> CO <sub>2</sub> /m <sup>2</sup> giorno]		
4:00	1.17±0.39	35.66±15.41	1.84	61.00	0.99	45.9
7:00	2.67±0.91	111.32±62.36	4.20	266.51	1.10	51.1
22:00	1.83±1.00	124.89±36.72	4.16	174.56	1.08	68.8
26:00	1.61±0.67	123.25±25.01	2.66	160.59	0.83	67.6
29:00	2.25±2.24	136.38±38.70	6.82	203.89	0.96	71.0

Anche nel caso del campione di FOS2 la temperatura rilevata durante la prova aumenta nelle prime ore di flussaggio, fino ad massimo di 52°C dopo circa 21 ore dall'inizio della prova (Figura 3.17). Si sottolinea che la temperatura massima rilevata durante la prova è tuttavia inferiore a quanto rilevato in fase di conferimento.

Con riferimento ai risultati riportati in Tabella 3.16, si riporta che il flusso di CH<sub>4</sub> è sempre inferiore al limite di rilevabilità strumentale (0.03 mol<sub>i</sub>CH<sub>4</sub>/m<sup>2</sup>giorno) ad eccezione della prima misura effettuata dopo 4 ore di flussaggio in cui è risulta pari a 2.38 mol<sub>i</sub>CH<sub>4</sub>/m<sup>2</sup>giorno. I valori di flusso di CO<sub>2</sub> aumentano invece progressivamente con un flusso medio massimo pari a 33.47 mol<sub>i</sub>CO<sub>2</sub>/m<sup>2</sup>giorno fra la 22 esima e la 26 esima ora di flussaggio (ore in cui la temperatura interna al reattore risulta massima). La concentrazione di H<sub>2</sub>S, pari a 1.78 ppm in fase di conferimento, diminuisce durante la prova. Le temperature misurate sulla parte superiore ed esposta del campione sono contenute e subiscono un leggero incremento durante la prova.

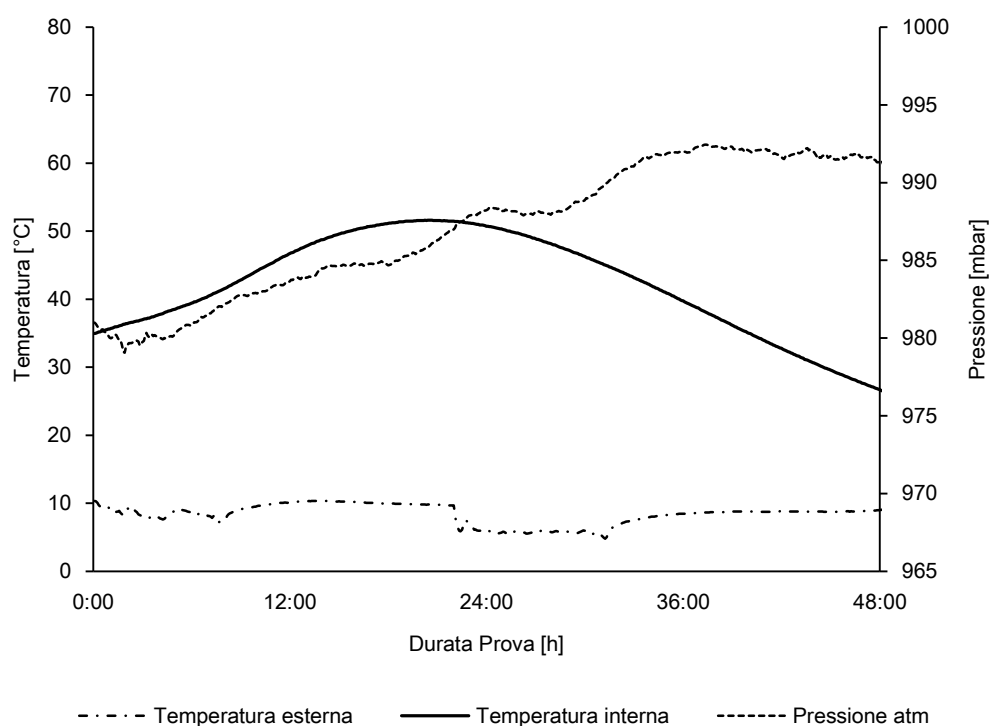


Figura 3.17: Dati rilevati sul banco prova aerobico, FOS2

Tabella 3.16: Analisi delle emissioni e delle temperature superficiali rilevate durante il banco prova aerobico, FOS2

	Flusso medio		Flusso massimo		H <sub>2</sub> S [ppm]	Temp.Sup. [°C]
	[mol <sub>i</sub> CH <sub>4</sub> /m <sup>2</sup> giorno]	[mol <sub>i</sub> CO <sub>2</sub> /m <sup>2</sup> giorno]	[mol <sub>i</sub> CH <sub>4</sub> /m <sup>2</sup> giorno]	[mol <sub>i</sub> CO <sub>2</sub> /m <sup>2</sup> giorno]		
4:00	2.38±1.49	10.82±7.10	6.52	28.71	1.32	38.0
7:00	0.03±0.00	10.73±6.05	0.03	20.97	1.28	37.6
22:00	0.03±0.00	24.75±20.16	0.03	63.08	1.10	40.2
26:00	0.03±0.00	33.47±23.39	0.03	56.64	0.60	40.5
29:00	0.03±0.00	29.06±20.24	0.03	48.50	0.51	42.3

Nel grafico di Figura 3.18 si riporta il confronto fra le temperature rilevate internamente al reattore nei due banchi prova aerobici ed i flussi di  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  emessi durante le prove.

Le temperature rilevate per il banco prova del campione di FOS1 sono maggiori a quelle rilevate per il campione di FOS2, con una differenza massima pari a  $48^\circ\text{C}$  rilevata in corrispondenza delle 48 ore. Si rilevano inoltre differenze significative fra i flussi emissivi di  $\text{CO}_2$  rilevati sui due banchi prova, che risultano di un ordine di grandezza più alti per il campione di FOS1. Per tale campione inoltre i flussi aumentano in maniera più significativa durante la prova. Come ci si attendeva, date le condizioni aerobiche imposte ai campioni durante le prove, il  $\text{CH}_4$  è rilevato in concentrazioni minori su entrambe i banchi prova. Per il campione di FOS2 infatti, tranne il flusso apprezzabile rilevato nelle prime 4 ore, i flussi si mantengono inferiori al limite di rilevabilità. Sul campione di FOS1, i flussi di  $\text{CH}_4$  misurati sono maggiori ma l'andamento delle misure non permette di individuare un comportamento emissivo definito.

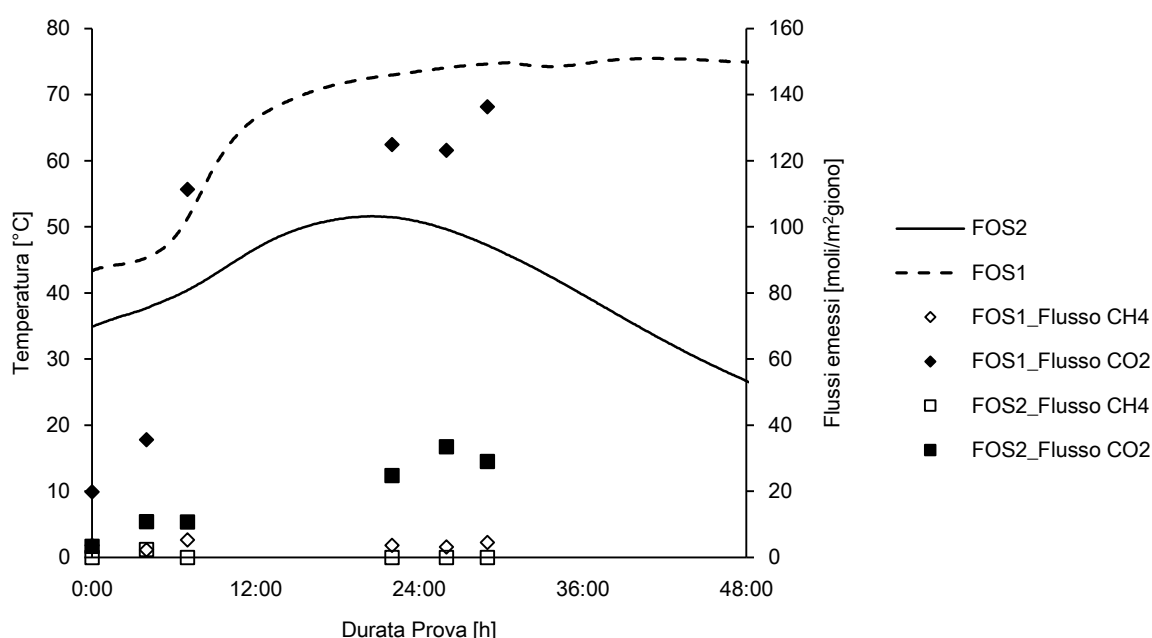


Figura 3.18: Confronto fra i banchi prova aerobici dei campioni FOS1 e FOS2

### 3.2.4.2 Prove condotte in condizioni anaerobiche

Per le prove effettuate in condizioni anaerobiche sono stati utilizzati due nuovi campioni di FOS1 e FOS2 per i quali in Tabella 3.17 si riporta la caratterizzazione chimico fisica (Tabella 3.17). Durante le prove i campioni all'interno del reattore sono esposti ad un flusso costante di azoto per il mantenimento di condizioni anaerobiche e sono stati misurati in continuo i parametri di processo.

La temperatura misurata in conferimento per il campione di FOS1 utilizzato nel banco prova anaerobico è pari a  $34^\circ\text{C}$ . Durante il conferimento viene rilevato un flusso emissivo di  $\text{CO}_2$  pari a  $3.31 \text{ mol/m}^2\text{giorno}$ , mentre il  $\text{CH}_4$  risulta inferiore al limite di rilevabilità strumentale. Per il campione di FOS2 sono stati rilevati in generale valori più bassi dei parametri valutati in conferimento ed in particolare si osserva una

temperatura di 12°C, un flusso di CO<sub>2</sub> di 0.66 mol<sub>CO2</sub>/m<sup>2</sup>giorno ed un flusso di CH<sub>4</sub> inferiore al limite di rilevabilità strumentale. Le concentrazioni di H<sub>2</sub>S rilevate nei flussi emessi dai campioni sono pari a 1.2 ppm e 5.3 ppm rispettivamente per il campione di FOS1 e FOS2.

Tabella 3.17: Condizioni di conferimento dei campioni FOS1 e FOS2 utilizzati nei banchi prova aerobici

	FOS1	FOS2
Temperatura [°C]	33.6	11.8
Flusso CH <sub>4</sub> [mol <sub>CH4</sub> /m <sup>2</sup> giorno]	0.03	0.03
Flusso CO <sub>2</sub> [mol <sub>CO2</sub> /m <sup>2</sup> giorno]	3.31	0.66
Concentrazione H <sub>2</sub> S [ppm]	1.20	5.27

In Tabella 3.18 si riportano le principali caratteristiche fisico-chimiche e di maturità biologica dei due campioni utilizzati nei banchi prova anaerobici. Le caratteristiche dei campioni utilizzati nei banchi prova anaerobici risultano del tutto simili a quelle misurate per i campioni utilizzati nei banchi prova aerobici. Anche in questo caso il campione FOS1 ha una densità maggiore di FOS2, così come un maggiore contenuto d'acqua (circa 48% v/v). Il tenore di sostanza volatile rilevata nei due campioni risulta confrontabile. Come osservato nei campioni utilizzati per le prove aerobiche, mentre il campione di FOS1 è caratterizzato da pH acidi (6.33), per il campione di FOS2 si misurano pH basici (8.62). I nuovi campioni presentano analoghe caratteristiche di stabilità biologica rispetto a quelle rilevate sui precedenti campioni, ed in particolare per il campione di FOS1 si misura un valore di IRD caratteristico per *materiali in corso di degradazione*. Differentemente dal campione di FOS2, anche per questo campione il tenore di umidità presente e la sua CIM non rendono necessaria la standardizzazione dell'umidità finalizzata alla determinazione del IRDP. Il campione di FOS2 utilizzato nel banco prova anaerobico è caratterizzato da indici di stabilità peggiori rispetto al campione utilizzato nel banco prova aerobico. Questo presenta infatti un maggiore GB21 (pari a 241 NI/kg<sub>TVS</sub>) ed un maggior IRD, sia potenziale che reale, rispetto a quelli precedentemente rilevati (Tabella 3.14).

Tabella 3.18: Caratteristiche dei campioni FOS1 e FOS2 utilizzati nei banchi prova anaerobici

	FOS1	FOS2
Densità apparente [kg/m <sup>3</sup> ]	537	428
Porosità [% v/v]	46	57
TS [% p/p]	52.04	89.06
UM [% p/p]	47.96	10.94
TVS [% p/ps]	46.31	41.42
pH	6.33	8.62
GB21 [NI/kg <sub>TVS</sub> ]	344	241
CIM [% p/p]	52.63	44.83
IRDP [mgO <sub>2</sub> /kg <sub>TVsh</sub> ]	1126	993
IRDR [mgO <sub>2</sub> /kg <sub>TVsh</sub> ]	1126	637

La temperatura del campione di FOS1 durante la prova anaerobica mostra una crescita costante ma poco significativa e varia fra 31 e 32°C. Nelle ore finali della prova si rileva invece una lenta diminuzione della temperatura. L'andamento delle temperature esterne, che variano fra 5°C e 20°C non sembra influenzare le condizioni interne al reattore (Figura 3.19).

I flussi emissivi maggiori sia in termini di  $\text{CH}_4$  che di  $\text{CO}_2$  sono stati misurati dopo 24 ore, rispettivamente con un flusso massimo pari  $3.99 \text{ molCH}_4/\text{m}^2\text{giorno}$  e di  $64.98 \text{ molCO}_2/\text{m}^2\text{giorno}$ . La concentrazione di  $\text{H}_2\text{S}$  invece diminuisce durante il test da 1.2 ppm misurati sul campione in conferimento a 0.05 alla fine della prova (Tabella 3.19).

Le temperature misurate superficialmente rispecchiano sostanzialmente quanto rilevato dalla sonda all'interno del reattore, sono costanti sulle prime tre misure ed in calo al termine della prova.

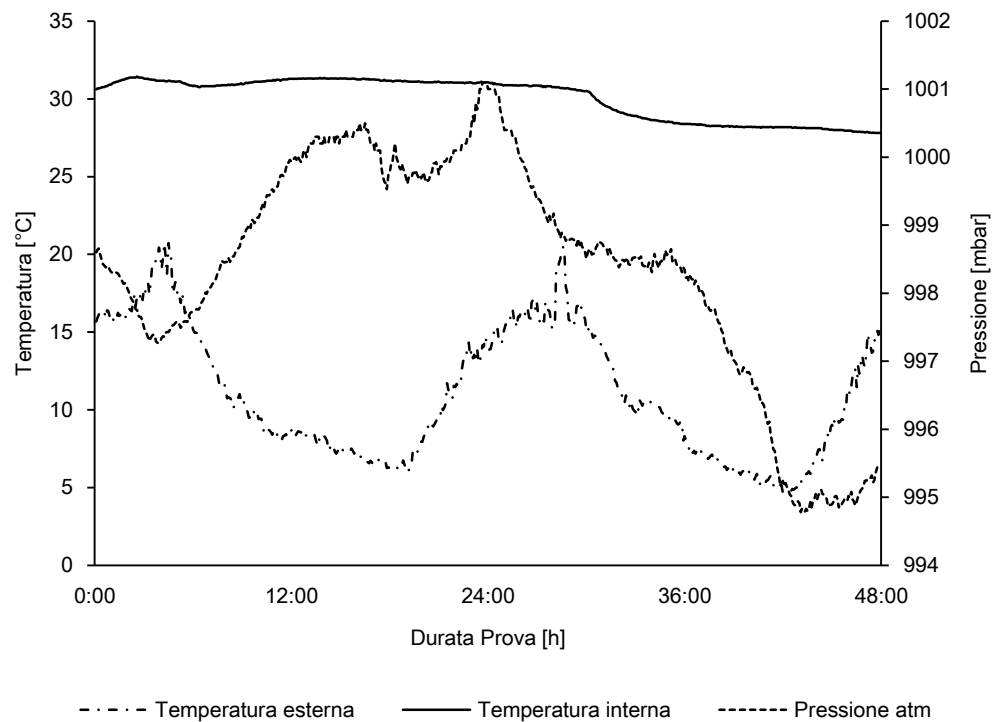


Figura 3.19: Dati rilevati sul banco prova anaerobico, FOS1

Tabella 3.19: Analisi delle emissioni e delle temperature superficiali rilevate durante il banco prova anaerobico, FOS1

[h]	Flusso medio		Flusso massimo		$\text{H}_2\text{S}$ [ppm]	Temp.Sup. [°C]
	[ $\text{molCH}_4/\text{m}^2\text{giorno}$ ]	[ $\text{molCO}_2/\text{m}^2\text{giorno}$ ]	[ $\text{molCH}_4/\text{m}^2\text{giorno}$ ]	[ $\text{molCO}_2/\text{m}^2\text{giorno}$ ]		
4:00	$0.43 \pm 1.02$	$2.98 \pm 0.9$	1.23	4.57	$1.20 \pm 0.05$	30.2
7:00	$0.54 \pm 1.09$	$2.66 \pm 1.23$	3.62	5.65	$0.72 \pm 0.08$	29.5
24:00	$2.49 \pm 1.22$	$28.32 \pm 9.34$	3.51	51.32	$0.58 \pm 0.08$	29.3
29:00	$2.33 \pm 1.31$	$35.64 \pm 17.84$	3.99	64.98	$0.50 \pm 0.06$	25.2

Il grafico di Figura 3.20 mostra l'andamento delle temperature all'interno del reattore durante le prove anaerobiche svolte sul campione di FOS2. Un incremento graduale può essere osservato durante le prime 13 ore di flussaggio anche se i valori rilevati sono molto più bassi di quelli misurati nel banco prova aerobico. In questo caso infatti si rileva un aumento fra 10 e 15°C. Si sottolinea inoltre che le temperature esterne sono dello stesso ordine di grandezza di quelle riportate per la FOS2.

Con riferimento alla Tabella 3.20 si osserva che le emissioni di  $\text{CH}_4$  diminuiscono durante il test ed il valore di massimo di flusso pari a  $1.57 \text{ molCH}_4/\text{m}^2\text{giorno}$  viene rilevato dopo 7 ore di flussaggio. Al contrario i flussi di  $\text{CO}_2$  aumentano durante la prova ed il flusso medio massimo pari a  $13.22 \text{ molCO}_2/\text{m}^2\text{giorno}$  viene rilevato dopo 29 ore, a cui corrisponde il flusso massimo assoluto pari a  $20.33 \text{ molCO}_2/\text{m}^2\text{giorno}$ . Analogamente a quanto verificato per il campione di FOS1, le concentrazioni di  $\text{H}_2\text{S}$  diminuiscono da 5.27 ppm a 3.54 ppm durante la prova.

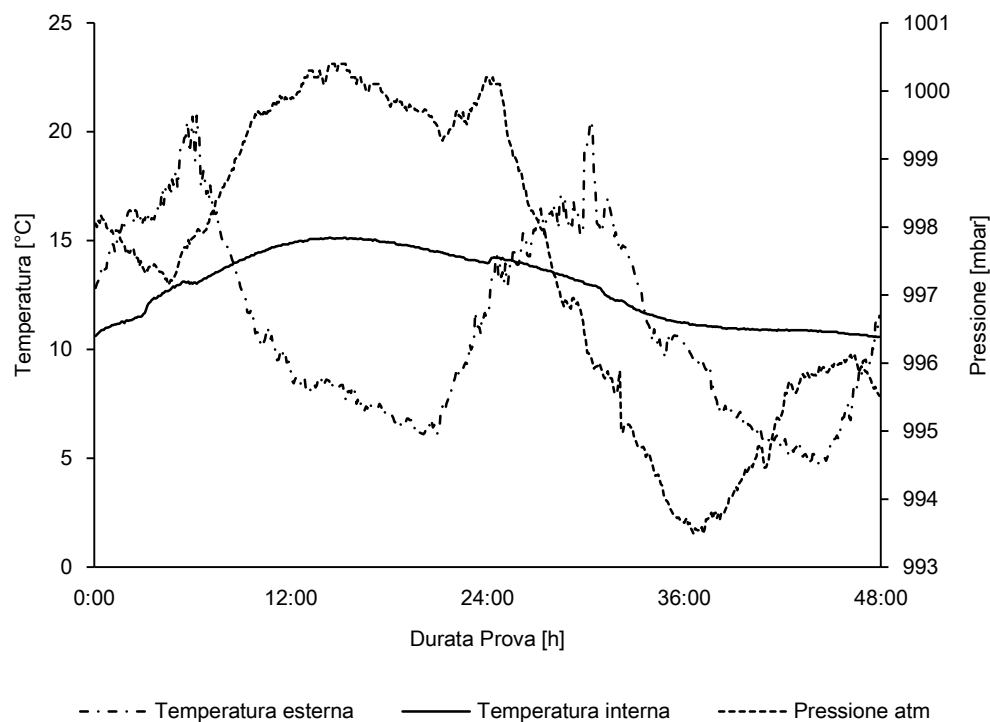


Figura 3.20: Dati rilevati sul banco prova anaerobico, FOS2

Tabella 3.20: Analisi delle emissioni e delle temperature superficiali rilevate durante il banco prova anaerobico, FOS2

[h]	Flusso medio		Flusso massimo		$\text{H}_2\text{S}$ [ppm]	Temp.Sup. [°C]
	[ $\text{molCH}_4/\text{m}^2\text{giorno}$ ]	[ $\text{molCO}_2/\text{m}^2\text{giorno}$ ]	[ $\text{molCH}_4/\text{m}^2\text{giorno}$ ]	[ $\text{molCO}_2/\text{m}^2\text{giorno}$ ]		
4:00	$0.30 \pm 0.41$	$5.38 \pm 1.23$	0.92	6.18	$5.51 \pm 0.15$	11.2
7:00	$0.31 \pm 0.52$	$7.26 \pm 1.78$	1.57	10.13	$4.17 \pm 0.11$	15.9
24:00	$0.03 \pm 0.00$	$9.82 \pm 1.83$	0.03	13.68	$3.11 \pm 0.09$	9.7
29:00	$0.03 \pm 0.00$	$13.22 \pm 2.9$	0.03	20.33	$3.54 \pm 0.11$	10.4

Confrontando le temperature rilevate durante le prove anaerobiche ed i valori dei flussi emissivi di  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  (Figura 3.21) emerge che, così come le temperature rilevate in conferimento, quelle rilevate per il campione di FOS1 sono maggiori di quelle rilevate per il campione di FOS2 mediamente di  $18^\circ\text{C}$ . In entrambe le prove la temperatura segue un andamento costante nelle 48 ore di interesse, suggerendo di fatto una non attivazione dei processi di degradazione anaerobici all'interno della biomassa nell'intervallo di tempo di interesse. I flussi emissivi confermano sostanzialmente quanto per la temperatura. Per entrambi i campioni, infatti, i flussi rilevati durante la prova si mantengono bassi anche se fanno rilevare un lieve

incremento nelle ultime ore. I flussi misurati per il campione di FOS1 sono tuttavia maggiori di quelli rilevati per FOS2.

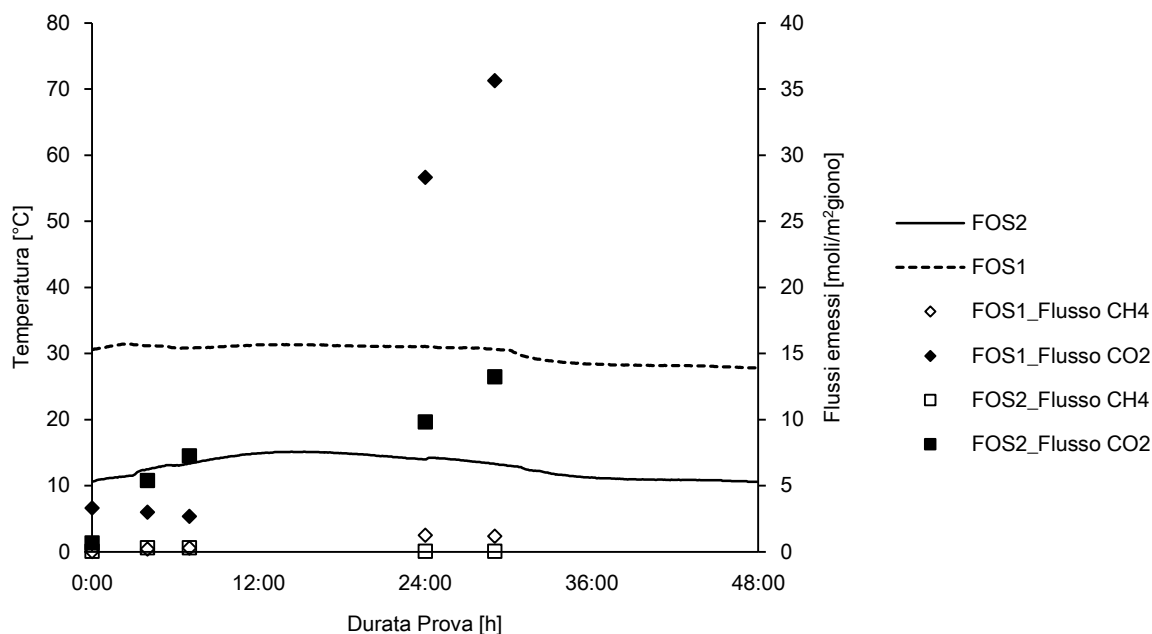


Figura 3.21: Confronto fra i banchi prova anaerobici dei campioni FOS1 e FOS2

### 3.2.4.3 Confronto fra le due condizioni di prova

Al fine di riassumere i risultati ottenuti nelle prove effettuate sui banchi prova per lo studio della riattivazione dei processi di degradazione in condizioni aerobiche ed anaerobiche, nei seguenti grafici vengono confrontati i valori dei parametri che, misurati in fase di prova, hanno permesso di studiare la capacità degradativa residua dei due campioni di FOS.

Osservando il grafico delle temperature interne al reattore (Figura 3.22), sia nel caso delle prove aerobiche che in quelle anaerobiche, le temperature di processo misurate sul campione di FOS1 sono maggiori rispetto a quelle rilevate per il campione di FOS2, fino ad una differenza massima 23°C con riferimento alle prime 24 ore e di 49°C se si considera l'intera durata delle prove anaerobiche. È da sottolineare che, in entrambi i casi, i campioni di FOS1 in fase di conferimento erano caratterizzati da temperature più elevate.

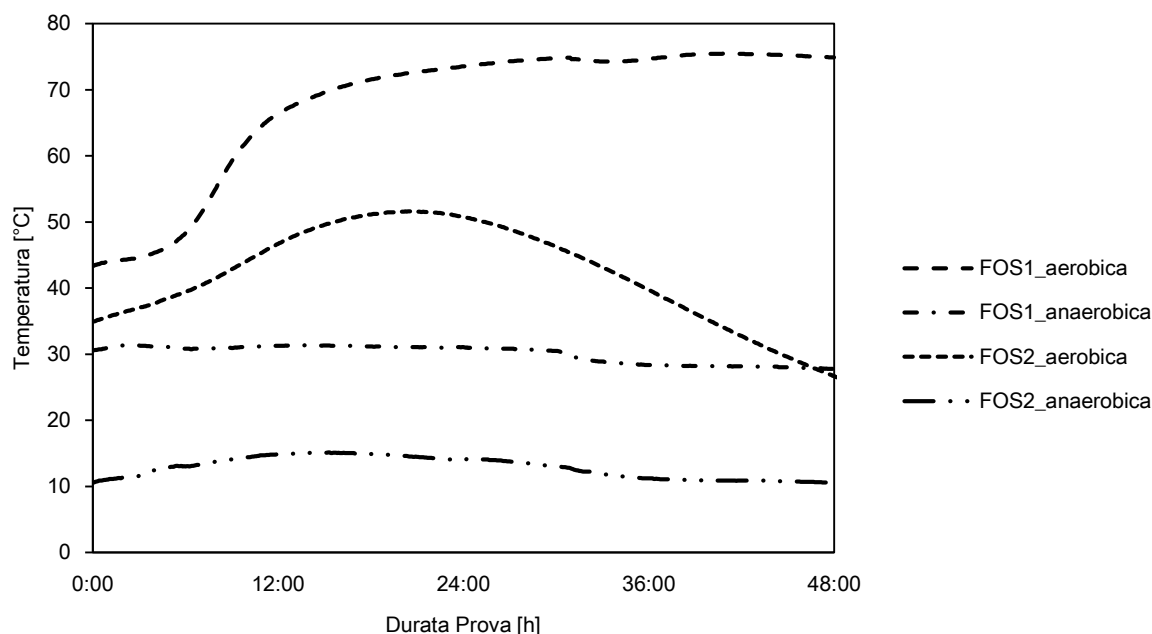


Figura 3.22: Confronto fra le temperature rilevate nei banchi prova (1/2)

Confrontando le due tipologie di prove invece si può osservare che le temperature di processo registrate durante le prove in condizioni aerobiche sono maggiori a quelle registrate nel corso delle prove anaerobiche. A tal proposito si evidenzia che i campioni di FOS effettuati per il banco prova anaerobico sono caratterizzati da temperature di conferimento inferiori e da un contenuto d'acqua diverso rispetto a quelli utilizzati nei banchi prova aerobici.

In questo senso non è da escludere quindi una relazione fra la capacità degradativa di questi substrati e la quantità di acqua in essi contenuti, parametro del processo che, pur non essendo stato il principale oggetto di studio in queste prove, ha reso necessaria la realizzazione di specifiche prove di approfondimento i cui risultati sono illustrati al paragrafo 3.2.6 .

Questo emerge anche osservando i diversi valori degli indici di stabilità biologica rilevati per i campioni di FOS1 e di FOS2. In relazione al parametro IRD infatti si evidenzia come nel caso del campione di FOS1 per il quale si rilevano valori di IRD caratteristici per *materiale in corso di degradazione*, i valori di IRD potenziale coincidano con i valori di IRD reale poiché il rifiuto è conferito con un'umidità maggiore a quella corrispondente al valore di standardizzazione (75% della CIM). Differente il caso per il campione di FOS2, per il quale per la realizzazione dei test respirometrici in condizioni standardizzate è stato necessario aggiungere acqua al campione.

È inoltre evidente che le temperature registrate nelle due condizioni di insufflaggio mostrano due andamenti differenti: le temperature in condizioni anaerobiche si mantengono costati, mentre nel corso delle prove aerobiche si rilevano aumenti significativi.

Questo risultato fa quindi supporre che le condizioni anaerobiche favoriscano la riattivazione dei processi degradativi.



Nel caso del campione di FOS2, in condizioni anaerobiche, la temperatura del materiale raggiunge un massimo a 52°C dopo 20 ore di insufflaggio, valore rilevato comunque anche in fase di conferimento (53°C), e diminuisce successivamente per tornare ai valori misurati ad inizio prova (35°C) dopo 40 ore circa (dati non mostrati). Per il campione di FOS1 si osserva invece che la temperatura continua aumentare anche dopo 24 ore di insufflaggio fino al raggiungimento di una temperatura massima pari 75°C dopo circa 40 ore di insufflaggio, dopo le quali la temperatura inizia a diminuire molto lentamente; infatti, anche dopo 7 giorni di insufflaggio le temperature rilevate sono maggiori a quelle rilevate ad inizio prova (44°C) (dato non mostrato). Le temperature raggiunte dal banco prova realizzato con il campione FOS1 favoriscono la presenza di ceppi batterici di tipo termofilo che ben si adattano alle alte temperature ambientali. L'andamento delle temperature rilevate nel banco prova aerobico per il campione di FOS1 è quello che si rileva di norma durante le fasi di compostaggio attivo. Dopo una fase iniziale in cui le temperature sono inferiori ai 40°C ed i processi di decomposizione del substrato organico avvengono per opera di specie microbiche mesofile, il raggiungimento di alte temperature, come quelle raggiunte in fase di prova, accelerano la degradazione di proteine, grassi e carboidrati complessi accelerando la decomposizione del carbonio organico con produzione di calore e ulteriore innalzamento delle temperature. Al raggiungimento di temperature maggiori dei 70°C, dannose per gli stessi termofili, i microrganismi rallentano la crescita cellulare fino ad arrivare ad una fase in cui la temperatura si mantiene costante poiché il calore prodotto dai microrganismi si equilibra con quello dissipato verso l'esterno. La diminuzione di carbonio organico all'interno del substrato porta alla inattivazione progressiva dei ceppi batterici e si assiste quindi ad un lento decremento delle temperature.

Relativamente alle condizioni anaerobiche invece non sono emerse evidenze tali da far supporre la riattivazione dei processi di degradazione e questo è probabilmente dovuto al fatto che le cinetiche anaerobiche sono più lente con tempi di attivazione superiori alle 24-48 ore, maggiori quindi dell'intervallo di tempo di interesse.

L'andamento dei flussi di CO<sub>2</sub> ricavato dalle misure dei flussi emissivi effettuate durante le prove (Figura 3.23), è in linea con quanto osservato per l'andamento delle temperature. I flussi emessi dal campione di FOS1 sottoposto a prova aerobica sono infatti elevati e maggiori a quelli misurati nelle altre prove di circa un ordine di grandezza.

Un altro elemento importante è fornito dai valori di pH dei substrati analizzati. Secondo quanto riportato dagli autori Adani et al. (2001) infatti il pH di un prodotto stabilizzato, ovvero in fase di maturazione, è compreso fra valori di 7 e 8 come nel caso della FOS 2, mentre valori di pH inferiori a 7 (come nel caso dei campioni FOS1), si misurano durante le fasi iniziali dei processi di stabilizzazione (fase acidogenica e fase alcalina).

In base a quanto osservato è ragionevole supporre che il processo di stabilizzazione dei campioni FOS1 non sia ancora completamente esaurito.

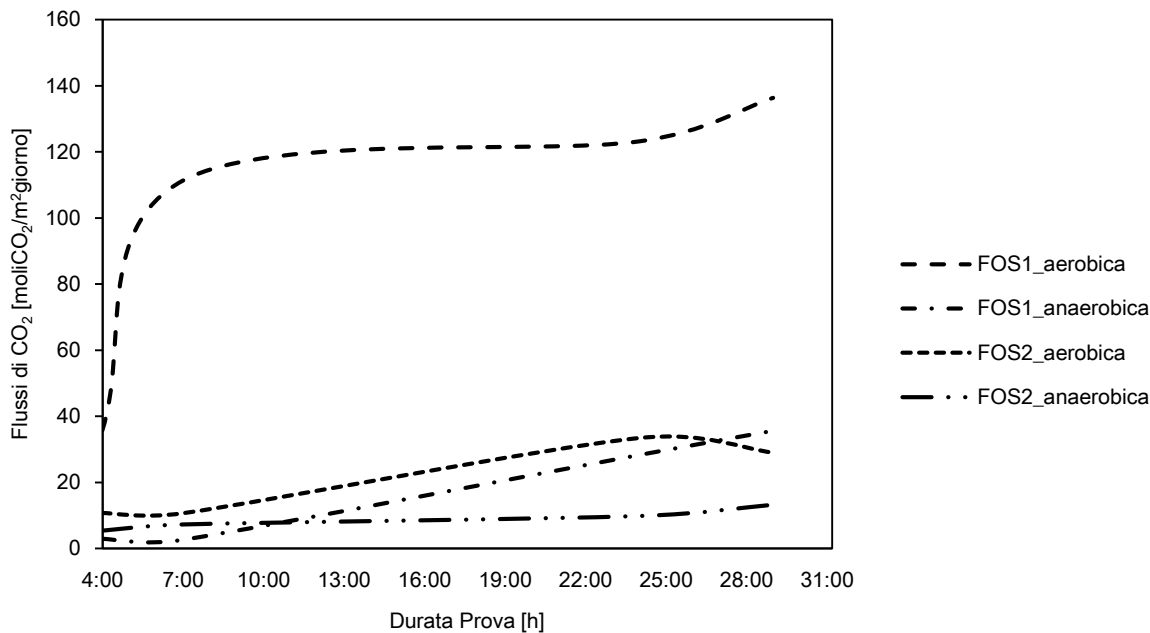


Figura 3.23: Confronto fra i flussi di  $CO_2$  emessi dai banchi prova

### 3.2.5 Studio dei traccianti odorigeni emessi

Sulla base della letteratura scientifica sono stati individuati i traccianti odorigeni più significativi che possono fornire un'indicazione diretta della molestia olfattiva derivante da processi di degradazione dei rifiuti. Durante i banchi prova utili allo studio della riattivazione dei fenomeni di degradazione sono stati effettuati alcuni campionamenti finalizzati alla caratterizzazione analitica dei flussi emessi. Per ogni giornata di prova sono stati effettuati due campioni dei gas emessi: uno prelevato successivamente al riempimento del reattore e prima dell'inizio della prova per la caratterizzazione del rifiuto tal quale (campioni di bianco), ed uno sul rifiuto sottoposto a flussaggio in condizioni aerobiche o anaerobiche dopo circa 8 ore dall'inizio della prova.

Al fine di avere un quadro completo sulle caratteristiche delle fonti osmogene individuate quali rilevanti, sono stati inoltre effettuati un campionamento dei gas emessi da un campione di fanghi provenienti dal trattamento delle acque reflue civili (campione FC6, con riferimento alla Tabella 3.2) ed un campionamento del gas di scarica prelevato dal sistema di estrazione e recupero dell'impianto che ha ospitato la sperimentazione.

#### 3.2.5.1 Caratterizzazione dei flussi emessi dai rifiuti: campioni di bianco

In questo paragrafo si riportano i risultati delle analisi effettuate sui campioni di bianco, ovvero relativi al rifiuto tal quale. In particolare, si confrontano la caratterizzazione dei flussi emessi dai campioni di FOS1 e FOS2 utilizzati nei banchi prova operanti in condizioni aerobiche (FOS1a e FOS2a) ed anaerobiche (FOS1b e FOS2b); dei flussi emessi dal campione di fanghi (FC6) e del campione di gas di scarica (B).

Mentre le caratteristiche dei campioni di FOS sono state ampiamente discusse nei precedenti paragrafi (si faccia riferimento per le prove aerobiche alla Tabella 3.14 e per le prove anaerobiche alla Tabella 3.18) in Tabella 3.21 si riportano le caratteristiche dei fanghi civili di cui sono state caratterizzate le emissioni ed in Tabella 3.22 le caratteristiche del gas di scarica di cui è stata effettuata l'analisi delle concentrazioni dei composti in traccia in termini di concentrazione volumetrica delle componenti principali.

Tabella 3.21: Caratteristiche del campione di fanghi civili FC6

	FC6
TS [% p/p]	39
UM [% p/p]	61
TVS [% p/ps]	29
pH	7.23
GB21 [NI/kg <sub>TVS</sub> ]	163
CIM [% p/p]	54.56
IRDP [mgO <sub>2</sub> /kg <sub>TVSh</sub> ]	1195
IRDR [mgO <sub>2</sub> /kg <sub>TVSh</sub> ]	1195
Temperatura [°C]	28.2
Flusso CH <sub>4</sub> [moliCH <sub>4</sub> /m <sup>2</sup> giorno]	2.24
Flusso CO <sub>2</sub> [moliCO <sub>2</sub> /m <sup>2</sup> giorno]	56.04
Concentrazione H <sub>2</sub> S [ppm]	5.18

Tabella 3.22: Caratteristiche del biogas analizzato

	B
Concentrazione H <sub>2</sub> S [ppm]	176.50
Concentrazione CH <sub>4</sub> [% v/v]	53.66
Concentrazione CO <sub>2</sub> [% v/v]	48.31
Concentrazione O <sub>2</sub> [% v/v]	0.65

In Tabella 3.23 si riportano le concentrazioni di acido acetico, ammoniaca e idrogeno solforato rilevati nei campioni di bianco.

Tabella 3.23: Concentrazioni di acido acetico, ammoniaca e idrogeno solforato, campioni di bianco  
[mg/m<sup>3</sup>]

	FOS1a	FOS1b	FOS2a	FOS2b	FC6	Gas di scarica
AceticAcid	3.44±0.65	0.90±0.17	2.93±0.56	< RL	0.36±0.07	0.11±0.02
Ammonia	2.1±0.3	< RL	0.2±0.04	4.6±0.6	0.40±0.06	0.4±0.1
HydrogenSulphide	1.02±0.13	0.22±0.03	0.20±0.03	< RL	0.36±0.05	0.13±0.03

L'acido acetico è presente in ogni campione analizzato ad eccezione di quello effettuato sul campione di FOS2 utilizzato nei banchi prova anaerobici. La massima concentrazione di questo composto pari a 3.44 mg/m<sup>3</sup> è rilevata nei campioni delle emissioni prodotte al campione di FOS1 utilizzato nel banco prova aerobico mentre la concentrazione minore è misurata all'interno del gas di scarica.

Le emissioni prodotte dal campione di FOS2 utilizzato nei banchi prova anaerobici sono caratterizzati dalle maggiori concentrazioni di NH<sub>3</sub> seguito dalle emissioni prodotte dal campione FOS1a per il quale si rilevano

comunque concentrazioni significative. Basse concentrazioni vengono rilevate invece per le emissioni prodotte dai fanghi e all'interno del gas di scarica.

Analogamente a quanto risultato per l'acido acetico, la concentrazione di  $H_2S$  è maggiore nei campioni di FOS1 (pari a  $1.02 \text{ mg/m}^3$ ) mentre nelle emissioni prodotte dalla FOS2 questo viene rilevato solo nel campione utilizzato nei banchi prova aerobici.

In Tabella 3.24 si riportano le concentrazioni di alcoli, aldeidi e chetoni ed eteri ed esteri.

*Tabella 3.24: Concentrazioni dei composti ossigenati, campioni di bianco*

Alcohols [ $\mu\text{g/m}^3$ ]	FOS1a	FOS1b	FOS2a	FOS2b	FC6	Gas di scarica
Methanol	24350±10081	5445±2254	8865±3670	24±10	26.9±11.1	24.8±10.3
Ethanol	38242±15832	23877±9885	9189±3804	400±166	252.2±104.4	52.1±21.6
Isopropyl-alcohol	2289±948	2422±1003	1247±516	<RL	<RL	12.3±5.1
n-Propylalcohol	12536±5190	4554±1885	1288±533	38±16	13.0±5.4	<RL
n-Butanol	9234±3823	3838±1589	2652±1098	56±23	33.1±13.7	<RL
Isobutanol	2353±974	847±351	2796±1158	<RL	<RL	<RL
Aldehydes and Ketones [ $\mu\text{g/m}^3$ ]	FOS1a	FOS1b	FOS2a	FOS2b	FC6	Gas di scarica
Acetone	7595±3144	3720±1540	14689±6081	77±32	8283.1±3429.2	1039.6±430.4
Acetaldehyde	<RL	1808±748	3700±1532	<RL	<RL	<RL
Acrolein	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL
Methylethyl-ketone	12868±5327	7423±3073	9035±3740	69±29	5261.4±2178.2	2500.6±1035.2
Methylisobutyl- ketone	<RL	149±62	134±55	<RL	158.2±65.5	1230.1±509.3
Ether and Esters [ $\mu\text{g/m}^3$ ]	FOS1a	FOS1b	FOS2a	FOS2b	FC6	Gas di scarica
Methyltert-butylether	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL
Methylacetate	< RL	798±330	640±265	< RL	< RL	< RL
Ethylacetate	2348±972	1757±727	< RL	< RL	< RL	< RL
Vinylacetate	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL
Propylacetate	464±192	187±78	< RL	< RL	< RL	< RL
Butylacetate	< RL	137±57	< RL	< RL	< RL	< RL
Isobutylacetate	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL

I composti alcolici risultano presenti in concentrazioni piuttosto elevate nei campioni dei flussi emessi da FOS1a, FOS1b e FOS2a. Concentrazioni confrontabili e molto minori vengono misurate per i flussi emessi dal campione FOS2b e dai fanghi. Poco significative sono invece le concentrazioni rilevate all'interno del gas di scarica. L'etanolo è la specie maggiormente presente in tutti i campioni analizzati.

Le concentrazioni di aldeidi e chetoni sono meno significative rispetto a quelle rilevate per i composti alcolici e si osserva ancora una volta che i flussi emessi dal campione FOS1a sono caratterizzati dalle concentrazioni maggiori rispetto agli altri campioni di questo materiale. Si rileva inoltre che questi composti ossigenati che derivano da stadi intermedi di ossidazione degli alcoli sono presenti in concentrazioni rilevanti sia nei campioni delle emissioni prodotte dai fanghi e che all'interno del gas di scarica. Gli analiti presenti nelle concentrazioni più alte sono acetone e metiletilchetone.

Eteri ed esteri risultano perlopiù assenti nei campioni analizzati ad eccezione dell'etilacetato che è presente in concentrazioni significative nelle emissioni prodotte dai due campioni di FOS1. Effettivamente la produzione di questi composti è favorita da ambienti acidi.

In Tabella 3.25 si riportano le concentrazioni composti idrocarburici ed in particolare della componente alifatica ed aromatica. In Tabella 3.26 si riportano invece le concentrazioni dei composti terpenici, famiglia di idrocarburi insaturi, aciclici o ciclici di formula generale  $(C_5H_8)_x$ .

*Tabella 3.25: Concentrazioni dei composti idrocarburici, campioni di bianco*

Aliphatic hydrocarbons [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	FOS1a	FOS1b	FOS2a	FOS2b	FC6	Gas di scarica
1-Butene	<RL	428 $\pm$ 177	152 $\pm$ 63	<RL	2995.8 $\pm$ 1240.2	686.5 $\pm$ 284.2
1.3-Butadiene	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL
Isoprene	<RL	<RL	<RL	<RL	68.7 $\pm$ 28.4	145.1 $\pm$ 60.1
n-Pentane	<RL	415 $\pm$ 172	196 $\pm$ 81	<RL	46.5 $\pm$ 19.2	499.4 $\pm$ 206.8
Methyl pentane Isomer	189 $\pm$ 78	53 $\pm$ 22	<RL	<RL	10.4 $\pm$ 4.3	644.1 $\pm$ 266.6
n-Hexane	53 $\pm$ 21	43 $\pm$ 17	16 $\pm$ 7	<RL	34.7 $\pm$ 13.9	738.2 $\pm$ 296.8
Cyclohexane	<RL	399 $\pm$ 165	17 $\pm$ 7	<RL	10.3 $\pm$ 4.3	1498.5 $\pm$ 620.4
Isooctane	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	93.8 $\pm$ 37.7
4-vinylcyclohexene	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	56.6 $\pm$ 23.4
Aromatic hydrocarbons [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	FOS1a	FOS1b	FOS2a	FOS2b	FC6	Gas di scarica
Benzene	70 $\pm$ 29	88 $\pm$ 37	45 $\pm$ 19	<RL	10.6 $\pm$ 4.4	822.0 $\pm$ 342.0
Toluene	1468 $\pm$ 611	2678 $\pm$ 1114	486 $\pm$ 202	<RL	10642.5 $\pm$ 4427.3	5988.6 $\pm$ 2491.3
Etilbenzene	223 $\pm$ 93	659 $\pm$ 274	65 $\pm$ 27	<RL	<RL	4124.7 $\pm$ 1715.9
(m+p)Xylene	732 $\pm$ 306	1777 $\pm$ 743	226 $\pm$ 94	<RL	26.0 $\pm$ 10.9	5907.0 $\pm$ 2469.1
m-Xylene	366 $\pm$ 153	889 $\pm$ 372	113 $\pm$ 47	<15	13.0 $\pm$ 5.5	2953.5 $\pm$ 1234.6
p-Xylene	366 $\pm$ 153	889 $\pm$ 372	113 $\pm$ 47	<15	13.0 $\pm$ 5.5	2953.5 $\pm$ 1234.6
Xylene	904 $\pm$ 314	2253 $\pm$ 769	302 $\pm$ 99	<15	26.0 $\pm$ 10.9	9307.0 $\pm$ 2838.4
o-Xylene	172 $\pm$ 72	476 $\pm$ 199	76 $\pm$ 32	<RL	<RL	3400 $\pm$ 1400
Styrene	<RL	197 $\pm$ 82	103 $\pm$ 43	<RL	<RL	275.3 $\pm$ 114.5
Isopropyl-benzene	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	1042.7 $\pm$ 419.2
n-propyl-benzene	<RL	74 $\pm$ 30	<RL	<RL	<RL	1431.5 $\pm$ 575.4
1.3.5-Trimethylbenzene	<RL	48 $\pm$ 20	18 $\pm$ 7	<RL	<RL	960.4 $\pm$ 401.5
1.2.4 Trimethyl-benzene	43 $\pm$ 18	102 $\pm$ 43	51 $\pm$ 21	<RL	<RL	2363.8 $\pm$ 988.1
1.2.3Trimethyl-benzene	<RL	102 $\pm$ 42	92 $\pm$ 38	<RL	12.1 $\pm$ 5.0	2619.4 $\pm$ 1084.4
p-Cymene	264 $\pm$ 109	179 $\pm$ 74	540 $\pm$ 224	<RL	37.2 $\pm$ 15.4	10203.0 $\pm$ 4224.0
n-Butylbenzene	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	285.3 $\pm$ 118.1
sec-Butyl-benzene	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL
ter-Butyl-benzene	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL
Naphthalene	<RL	<RL	<RL	<RL	25.1 $\pm$ 10.4	122.9 $\pm$ 50.9

*Tabella 3.26: Concentrazioni di terpeni, campioni di bianco*

Terpenes [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	FOS1a	FOS1b	FOS2a	FOS2b	FC6	Gas di scarica
alpha-Pinene(+)	6551 $\pm$ 2712	4565 $\pm$ 1890	848 $\pm$ 351	128 $\pm$ 53	148.9 $\pm$ 61.7	8010.2 $\pm$ 3316.2
beta-Pinene(+)	2222 $\pm$ 920	1251 $\pm$ 518	368 $\pm$ 152	48 $\pm$ 20	47.3 $\pm$ 19.6	1741.6 $\pm$ 721.0
Limonene	27608 $\pm$ 11430	12558 $\pm$ 5199	13992 $\pm$ 5793	1826 $\pm$ 756	1005.1 $\pm$ 416.1	18951.9 $\pm$ 7846.1

Nei campioni dei flussi emissivi prodotti dai campioni di FOS, la concentrazione delle componenti alifatiche è, nella maggior parte dei campioni, inferiore o prossima al limite di rilevabilità strumentale. Il campione delle emissioni prodotte dai fanghi civili è invece caratterizzato dalla presenza di un maggior numero di specie ma in concentrazioni sempre prossime al limite di rilevabilità, ad eccezione del 1-butene la cui

concentrazione è massima rispetto agli altri campioni analizzati. Come atteso nel campione di gas di discarica analizzato biogas questo tipo di idrocarburi, che vengono prodotti quando la produzione di metano è limitata ad esempio per la presenza di ossigeno nella matrice in degradazione, è presente con le concentrazioni massime.

La componente aromatica risulta invece presente in concentrazioni significative all'interno dei flussi emessi dai campioni di FOS ad eccezione del campione di FOS2 utilizzato nelle prove anaerobiche. In particolare i composti presenti in concentrazioni maggiori sono il toluene, l'etilbenzene e gli xileni. Le emissioni prodotte dal campione di fanghi sono invece caratterizzate da concentrazioni prossime al limite di rilevabilità eccezione del toluene presente anche in campione in concentrazioni significative. Analogamente a quanto osservato per la componente alifatica, il campione di gas di discarica è caratterizzato dalle maggiori concentrazioni di idrocarburi aromatici, con concentrazioni mediamente superiori a 2000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

I terpeni sono presenti in concentrazioni più o meno elevate, in tutti i campioni delle emissioni analizzati. In particolare nei flussi emessi dal campione di FOS1 utilizzato nel banco prova aerobico si rilevano le maggiori concentrazioni di questi composti in particolare di limonene ( $27608 \pm 11430 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Questo analita è presente inoltre in concentrazioni confrontabili nelle emissioni prodotte dai campioni FOS1b e FOS2a mentre le concentrazioni minori sono rilevate nelle emissioni prodotte dal campione FOS2b e dal campione di fanghi, analogamente a quanto si osserva anche per beta-pinene e alfa-pinene. Il gas di discarica è anche in questo caso caratterizzato da concentrazioni piuttosto elevate.

In Tabella 3.27 si riportano le concentrazioni di composti organoalogenati e dei freon rilevati nei vari flussi emissivi analizzati.

*Tabella 3.27: Concentrazioni dei composti organoalogenati, campioni di bianco*

Organic Halogen Compounds [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	FOS1a	FOS1b	FOS2a	FOS2b	FC6	Gas di discarica
Chloromethane	22±9	< RL	31±12	< RL	22±9	< DL
Vinyl Chloride	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL	67.8±27.7
1.1-Dichloroethene	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL	11.7±4.9
cis-1.2-Dichloroethene	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL	996.7±398.7
trans-1.2-Dichloroethene	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL	10.6±4.3
Dichloromethane	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL	22.2±9.0
1.1-Dichloroethane	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL	< DL
1.2-Dichloroethane	115±46	193±78	53±21	< RL	115±46	< DL
1.1.1-Trichloroethane	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL	< DL
1.1.2-Trichloroethane	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL	< DL
Trichloroethylene	< RL	50±21	< RL	< RL	< RL	71.9±29.9
1.2-Dichloropropene	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL	86.1±35.8
cis-1.3-Dichloropropene	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL	< DL
Trans-1.3-Dichloropropene	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL	< DL
Tetrachloro ethylene	308±128	239±99	22±9	< RL	308±128	97.9±40.7
1.1.2.2-Tetrachloroethane	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL	< DL
1.1.2.2-Tetrachloroethane	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL	< DL
1.2.3-Trichloropropane	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL	< DL
Chlorobenzene	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL	66.5±27.8
1.2-Dichlorobenzene	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL	10.4±4.3
1.4-Dichlorobenzene	19±8	< RL	< RL	< RL	19±8	231.0±96.1
1.2.4-Trichlorobenzene	< RL	22±9	< RL	17±7	< RL	11.4±4.7
1.2.3-Trichlorobenzene	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL	< DL

Freon [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	FOS1a	FOS1b	FOS2a	FOS2b	FC6	Gas di scarica
Chlorodifluoro methane	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL
Dichlorodifluoromethane	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL	53.4 $\pm$ 15.4
Trichlorodifluoro methane	338 $\pm$ 141	128 $\pm$ 53	< RL	< RL	< RL	< RL

Le concentrazioni di composti organoalogenati sono inferiori al limite di rilevabilità in ogni campione analizzato ad eccezione del campione di gas di scarica dove vengono comunque rilevati in traccia. In alcuni campioni viene rilevato seppur in concentrazioni molto basse il tetracloroetile mentre il campione di gas di scarica è caratterizzato dalla presenza di cis-1,2-dicloroetilene. Con riferimento ai freon, gli analiti presenti in concentrazioni apprezzabili ma prossime al limite di rilevabilità strumentale sono il triclorofluorometano nei flussi emessi dai campioni di FOS1 ed il diclorofluorometano nel campione di biogas.

Per quanto riguarda i composti solforati (Tabella 3.28), composti a bassa soglia olfattiva particolarmente adatti ad indicare la presenza di condizioni anaerobiche, il dimetilsolfuro è l'unico l'analita presente in concentrazioni apprezzabili, con una concentrazione massima pari a 46,572  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  rilevata nei flussi emessi dal campione di fanghi civili. All'interno del gas di scarica sono presenti in concentrazioni superiori al limite di rilevabilità strumentale ma comunque contenute anche alcuni tioli.

Tabella 3.28: Concentrazioni dei composti solforati, campioni di bianco

Sulphur Compounds [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	FOS1a	FOS1b	FOS2a	FOS2b	FC6	Gas di scarica
Methylmercaptan	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL	135.2 $\pm$ 52.7
Ethylmercaptan	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL	193.4 $\pm$ 75.4
Propylmercaptan	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL	167.5 $\pm$ 65.0
N-Butylmercaptan	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL
Carbon Disulphide	< RL	< RL	< RL	< RL	119.0 $\pm$ 48.8	13.9 $\pm$ 5.7
Dimethylsulphide	9218 $\pm$ 3613	125 $\pm$ 49	1068 $\pm$ 419	< RL	46575.2 $\pm$ 18257.5	1038.4 $\pm$ 407.1
Diethylsulphide	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL
Tetrahydrothiophene	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL
Thiophene	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL

### 3.2.5.2 Caratterizzazione dei flussi emessi da banchi prova aerobici

Di seguito si riportano i risultati delle analisi dei gas emessi dai campioni campionati durante lo svolgimento banchi prova in condizioni aerobiche. Come descritto in precedenza, in ogni giornata di prova è stato effettuato un campionamento sul rifiuto tal quale e un campionamento sulle emissioni in fase di prova. Di seguito quindi si confrontano i risultati della analisi dei gas emessi dal campione dopo 8 ore di flussaggio con quelli ottenuti sui campioni di gas emessi dagli stessi campioni prima dell'inizio della prova.

Osservando le concentrazioni di acido acetico rilevate nei flussi emessi dai campioni di FOS sottoposti alle prove aerobiche (Tabella 3.29) emerge che i due campioni FOS1 e FOS2 hanno un comportamento differente: a partire da concentrazioni confrontabili nei campioni di bianco, nel caso dei flussi emessi dal campione di FOS1 si rileva un incremento della concentrazione di acido acetico che passa da 3.44 a 11.24

mg/m<sup>3</sup> mentre, nelle emissioni prodotte dal campione di FOS2 è rilevabile una diminuzione da 2.93 a 0.26 mg/m<sup>3</sup>.

Per quanto riguarda l'NH<sub>3</sub> è possibile notare sia una netta differenza fra le concentrazioni dei flussi campionati dai campioni sottoposti a prova che fra le concentrazioni rilevate durante la prova: mentre le emissioni prodotte dal campione di FOS1 sono caratterizzate da una diminuzione delle concentrazioni (da 2.10 a 0.4 mg/m<sup>3</sup>), nei flussi emessi dal campione di FOS2 la concentrazione di NH<sub>3</sub> prima e dopo la prova aerobica rimane invariata e minore di quella rilevata nei flussi emessi dal campione di FOS1.

Per entrambi i campioni di FOS le concentrazioni di H<sub>2</sub>S diminuiscono durante la prova ed in particolare da 1.02 a 0.53 mg/m<sup>3</sup> nel caso della FOS1 e da 0.2 a 0.17 mg/m<sup>3</sup> nella FOS2.

*Tabella 3.29: Concentrazioni di acido acetico, ammoniaca e idrogeno solforato, flussi emessi dai banchi prova aerobici [mg/m<sup>3</sup>]*

	FOS1a		FOS2a	
	bianco	8h	bianco	8h
AceticAcid	3.44±0.65	11.24±2.13	2.93±0.56	0.26±0.05
Ammonia	2.1±0.3	0.4±0.07	0.2±0.04	0.2±0.04
HydrogenSulphide	1.02±0.13	0.53±0.07	0.20±0.03	0.17±0.03

In Tabella 3.30 si riportano le concentrazioni dei composti ossigenati, ed in particolare di alcoli, aldeidi e chetoni ed eteri ed esteri per le emissioni analizzate durante i banchi prova aerobici.

*Tabella 3.30: Concentrazioni dei composti ossigenati, flussi emessi dai banchi prova aerobici*

	FOS1a		FOS2a	
	bianco	8h	bianco	8h
<b>Alcohols [µg/m<sup>3</sup>]</b>				
Methanol	24350±10081	12135±5024	8865±3670	3816±1580
Ethanol	38242±15832	26622±11022	9189±3804	3452±1429
Isopropyl-alcohol	2289±948	1146±474	1247±516	392±162
n-Propylalcohol	12536±5190	8018±3319	1288±533	328±136
n-Butanol	9234±3823	5827±2412	2652±1098	403±167
Isobutanol	2353±974	2377±984	2796±1158	777±322
<b>Aldehydes and Ketones [µg/m<sup>3</sup>]</b>				
Acetone	7595±3144	15693±6497	14689±6081	9043±3744
Acetaldehyde	<RL	<RL	3700±1532	306±127
Acrolein	<RL	<RL	<RL	<RL
Methylethyl-ketone	12868±5327	22774±9428	9035±3740	3470±1437
Methylisobutyl- ketone	<RL	327±135	134±55	38±16
<b>Ether and Esters [µg/m<sup>3</sup>]</b>				
Methyltert-butylether	< RL	<RL	<RL	<RL
Methylacetate	< RL	<RL	640±265	221±91
Ethylacetate	2348±972	<RL	<RL	<RL
Vinylacetate	< RL	<RL	<RL	<RL
Propylacetate	464±192	721±299	<RL	<RL
Butylacetate	< RL	<RL	<RL	<RL
Isobutylacetate	< RL	<RL	<RL	<RL



Come osservato in precedenza le emissioni prodotte dal campione di FOS1 sono caratterizzate dalle maggiori concentrazioni di composti alcolici. Per entrambe i campioni inoltre le concentrazioni di questi composti diminuiscono durante la prova. L'aria insufflata per l'attivazione del processo probabilmente porta alla completa ossidazione di questi composti.

Per aldeidi e chetoni, composti ossigenati che risultano meno presenti rispetto alle specie alcoliche nelle emissioni prodotte dai due campioni prima delle prova, si rileva un aumento delle concentrazioni nelle emissioni prodotte dal campione di FOS1 a seguito dell'insufflaggio ed una diminuzione nelle emissioni prodotte dal campione di FOS2. Le concentrazioni di eteri ed esteri, anch'essi scarsamente presenti nei flussi emessi dai due campioni sottoposti a prova, diminuiscono nelle emissioni campionate successivamente alle prove per entrambe i campioni.

In Tabella 3.31 si riportano le concentrazioni composti idrocarburici ed in particolare della componente alifatica ed aromatica; segue in Tabella 3.32 l'analisi delle specie idrocarburiche dei terpeni.

*Tabella 3.31: Concentrazioni dei composti idrocarburici, flussi emessi dai banchi prova aerobici*

Aliphatic hydrocarbons [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	FOS1a		FOS2a	
	bianco	8h	bianco	8h
1-Butene	<RL	<RL	152 $\pm$ 63	33 $\pm$ 14
1.3-Butadiene	<RL	<RL	<RL	<RL
Isoprene	<RL	<RL	<RL	32 $\pm$ 13
n-Pentane	<RL	<RL	196 $\pm$ 81	68 $\pm$ 28
Methyl pentane Isomer	189 $\pm$ 78	<RL	<RL	<RL
n-Hexane	53 $\pm$ 21	15 $\pm$ 6	16 $\pm$ 7	<RL
Cyclohexane	<RL	63 $\pm$ 26	17 $\pm$ 7	<RL
Isooctane	<RL	<RL	<RL	<RL
4-vinylcyclohexene	<RL	<RL	<RL	<RL
Aromatic hydrocarbons [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]				
Benzene	70 $\pm$ 29	25 $\pm$ 10	45 $\pm$ 19	<RL
Toluene	1468 $\pm$ 611	1562 $\pm$ 650	486 $\pm$ 202	85 $\pm$ 36
Etilbenzene	223 $\pm$ 93	406 $\pm$ 169	65 $\pm$ 27	<RL
(m+p)Xylene	732 $\pm$ 306	1312 $\pm$ 548	226 $\pm$ 94	32 $\pm$ 13
m-Xylene	366 $\pm$ 153	656 $\pm$ 274	113 $\pm$ 47	16 $\pm$ 7
p-Xylene	366 $\pm$ 153	656 $\pm$ 274	113 $\pm$ 47	16 $\pm$ 7
Xylene	904 $\pm$ 314	1609 $\pm$ 562	302 $\pm$ 99	32 $\pm$ 13
o-Xylene	172 $\pm$ 72	297 $\pm$ 124	76 $\pm$ 32	<RL
Styrene	<RL	125 $\pm$ 52	103 $\pm$ 43	<RL
Isopropyl-benzene	<RL	<RL	<RL	<RL
n-propyl-benzene	<RL	<RL	<RL	<RL
1.3.5-Trimethylbenzene	<RL	63 $\pm$ 27	18 $\pm$ 7	<RL
1.2.4 Trimethyl-benzene	43 $\pm$ 18	61 $\pm$ 26	51 $\pm$ 21	<RL
1.2.3Trimethyl-benzene	<RL	<RL	92 $\pm$ 38	<RL
p-Cymene	264 $\pm$ 109	373 $\pm$ 155	540 $\pm$ 224	21 $\pm$ 9
n-Butylbenzene	<RL	<RL	<RL	<RL
sec-Butyl-benzene	<RL	<RL	<RL	<RL
ter-Butyl-benzene	<RL	<RL	<RL	<RL
Naphthalene	<RL	<RL	<RL	<RL

Tabella 3.32: Concentrazioni di terpeni, flussi emessi dai banchi prova aerobici

Terpenes [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	FOS1a		FOS2a	
	bianco	8h	bianco	8h
alpha-Pinene(+)	6551 $\pm$ 2712	9521 $\pm$ 3942	848 $\pm$ 351	114 $\pm$ 47
beta-Pinene(+)	2222 $\pm$ 920	3597 $\pm$ 1489	368 $\pm$ 152	30 $\pm$ 12
Limonene	27608 $\pm$ 11430	35247 $\pm$ 14592	13992 $\pm$ 5793	904 $\pm$ 374

Le concentrazioni di composti idrocarburici rilevati nelle emissioni prodotte dai campioni di FOS prima e durante le prove di attivazione dei processi aerobici sono per la maggior parte delle specie considerate inferiori al limite di rilevabilità strumentale. Le concentrazioni rilevate non permettono inoltre di definire un comportamento emissivo preciso in quanto sostanze differenti in concentrazioni variabili vengono rilevate dopo la prova: nelle emissioni prodotte dal campione di FOS1 sono presenti concentrazioni apprezzabili di n-esano e metilpetano nel campione bianco ed n-esano, in concentrazione ridotta, e cicloesano nel campione effettuato in fase di prova; nei flussi emessi prima della prova del campione di FOS2 si rilevano metilpeptano, n-esano, n-pentano e 1-butene mentre nei flussi emessi a fine prova si misurano n-pentano, isoprene e 1-butene.

Le concentrazioni delle specie idrocarburiche aromatiche, che risultano in generale maggiori nei flussi emessi dal campione di FOS1, aumentano durante la prova nelle emissioni prodotte dal campione di FOS1 mentre si riducono in quelle prodotte dal campione di FOS2.

Un analogo comportamento viene rilevato per i composti terpenici. Dall'analisi delle concentrazioni emerge che le emissioni prodotte dal campione di FOS1 sono caratterizzate dalle maggiori concentrazioni di questi composti che aumentano durante la prova di flussaggio. Nelle emissioni prodotte dal campione di FOS2 invece, le concentrazioni di limonene, alfa e beta pinene diminuiscono con la prova. Fra i terpeni, il limonene è la sostanza presente con concentrazioni maggiori in tutti i campionamenti effettuati.

In Tabella 3.33 si riportano le concentrazioni di composti organoalogenati rilevati nei flussi emessi dai campioni di FOS utilizzati nei banchi prova aerobici. Si evidenzia che le concentrazioni delle specie appartenenti alla categoria degli alometani sono inferiori al limite di rilevabilità strumentale in tutti i campioni analizzati.

Tabella 3.33: Concentrazioni dei composti organoalogenati, flussi emessi dai banchi prova aerobici

Organic Halogen Compounds [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	FOS1a		FOS2a	
	bianco	8h	bianco	8h
Chloromethane	22 $\pm$ 9	< RL	31 $\pm$ 12	< RL
Vinyl Chloride	< RL	< RL	< RL	< RL
1,1-Dichloroethene	< RL	< RL	< RL	< RL
cis-1,2-Dichloroethene	< RL	< RL	< RL	< RL
trans-1,2-Dichloroethene	< RL	< RL	< RL	< RL
Dichloromethane	< RL	< RL	< RL	< RL
1,1-Dichloroethane	< RL	< RL	< RL	< RL
1,2-Dichloroethane	115 $\pm$ 46	50 $\pm$ 20	53 $\pm$ 21	20 $\pm$ 8
1,1,1-Trichloroethane	< RL	< RL	< RL	< RL
1,1,2-Trichloroethane	< RL	< RL	< RL	< RL
Trichloroethylene	< RL	< RL	< RL	< RL

	FOS1a		FOS2a	
Organic Halogen Compounds [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	bianco	8h	bianco	8h
1.2-Dichloropropene	< RL	< RL	< RL	< RL
cis-1.3-Dichloropropene	< RL	< RL	< RL	< RL
Trans-1.3-Dichloropropene	< RL	< RL	< RL	< RL
Tetrachloro ethylene	308 $\pm$ 128	344 $\pm$ 143	22 $\pm$ 9	< RL
1.1.2.2-Tetrachloroethane	< RL	< RL	< RL	< RL
1.1.2.2-Tetrachloroethane	< RL	< RL	< RL	< RL
1.2.3-Trichloropropane	< RL	< RL	< RL	< RL
Chlorobenzene	< RL	< RL	< RL	< RL
1.2-Dichlorobenzene	< RL	< RL	< RL	< RL
1.4-Dichlorobenzene	19 $\pm$ 8	22 $\pm$ 9	< RL	< RL
1.2.4-Trichlorobenzene	< RL	< RL	< RL	< RL
1.2.3-Trichlorobenzene	< RL	< RL	< RL	< RL
Freon [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]				
Chlorodifluoro methane	< RL	< RL	< RL	< RL
Dichlorodifluoromethane	< RL	< RL	< RL	< RL
Trichlorodifluoro methane	338 $\pm$ 141	33 $\pm$ 14	< RL	< RL

Come osservato nell'analisi delle emissioni campionate prima dell'inizio della prova (campioni di bianco), la maggior parte questi composti risulta presente in concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità strumentale. Anche nelle emissioni campionate durante la prova questi composti risultano perlopiù assenti e presenti in concentrazioni confrontabili a quelle rilevate nei campioni di bianco.

Il dimetilsolfuro è fra i composti solforati l'unico analita presente in concentrazioni superiori al limite di rilevabilità. Le concentrazioni di questo composto, che vengono rilevate in tutti i campioni analizzati e massime nelle emissioni prodotte dal campione di FOS1, diminuiscono durante la prova di insuflaggio in condizioni aerobiche (Tabella 3.34).

Tabella 3.34: Concentrazioni dei composti solforati, flussi emessi dai banchi prova aerobici

	FOS1a		FOS2a	
Sulphur Compounds [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	bianco	8h	bianco	8h
Methylmercaptan	< RL	<RL	<RL	<RL
Ethylmercaptan	< RL	<RL	<RL	<RL
Propylmercaptan	< RL	<RL	<RL	<RL
N-Butylmercaptan	< RL	<RL	<RL	<RL
Carbon Disulphide	< RL	<RL	<RL	<RL
Dimethylsulphide	9218 $\pm$ 3613	3553 $\pm$ 1393	1068 $\pm$ 419	278 $\pm$ 109
Diethylsulphide	< RL	<RL	<RL	<RL
Tetrahydrothiophene	< RL	<RL	<RL	<RL
Thiophene	< RL	<RL	<RL	<RL

### 3.2.5.3 Caratterizzazione dei flussi emessi dai banchi prova anaerobici

Di seguito si riportano le concentrazioni rilevate nei flussi emessi durante le prove svolte sul banco prova in modalità anerobica; i risultati dei campioni effettuati in fase di prova vengono di seguito confrontati con quelli ottenuti sul relativo bianco.

In Tabella 3.35 si riportano le concentrazioni di acido acetico, ammoniaca e idrogeno solforato rilevati nei campioni dei flussi emessi dai campioni di FOS durante le prove anaerobiche.

*Tabella 3.35: Concentrazioni di acido acetico, ammoniaca e idrogeno solforato, flussi emessi dai banchi prova anaerobici [mg/m<sup>3</sup>]*

	FOS1b		FOS2b	
	bianco	8h	bianco	8h
AceticAcid	0.90±0.17	1.05±0.20	< RL	< RL
Ammonia	< RL	< RL	4.6±0.6	2.3±0.4
HydrogenSulphide	0.22±0.03	0.46±0.06	< RL	0.09±0.02

Le concentrazioni di acido acetico sono inferiori al limite di rilevabilità strumentale nei flussi emessi sia prima che durante la prova di flussaggio in condizioni anerobiche dal campione di FOS2. Nei flussi emessi dal campione di FOS1 le concentrazioni di questo composto aumentano durante la prova da 0.90 mg/m<sup>3</sup> nel campione di bianco a 1.05 mg/m<sup>3</sup> nel campione effettuato durante il flussaggio. Nelle emissioni prodotte dal campione di FOS1 non è presente NH<sub>3</sub> che risulta invece presente nelle emissioni provenienti dal campione di FOS2. In particolare la concentrazione di questo composto diminuisce durante la prova, passando da 4.60 mg/m<sup>3</sup> nel campione di bianco a 2.30 mg/m<sup>3</sup> durante il flussaggio. Le concentrazioni di H<sub>2</sub>S aumentano durante le prove in condizioni anaerobiche per entrambi i campioni di FOS: nelle emissioni prodotte dal campione di FOS1 le concentrazioni passano da 0.22 mg/m<sup>3</sup> a 0.46 mg/m<sup>3</sup> mentre nelle emissioni prodotte dal campione di FOS2 la concentrazione, inizialmente inferiore al limite di rilevabilità strumentale, aumenta in misura non troppo significativa durante la prova fino a 0.09 mg/m<sup>3</sup>.

In Tabella 3.36 si riportano le concentrazioni dei composti ossigenati emessi dai campioni di FOS durante le prove in condizioni anaerobiche

*Tabella 3.36: Concentrazioni dei composti ossigenati, flussi emessi dai banchi prova anaerobici*

	FOS1b		FOS2b	
	bianco	8h	bianco	8h
<b>Alcohols [µg/m<sup>3</sup>]</b>				
Methanol	5445±2254	5646±2337	24±10	22±9
Ethanol	23877±9885	27880±11542	400±166	398±165
Isopropyl-alcohol	2422±1003	2954±1223	<RL	<RL
n-Propylalcohol	4554±1885	5081±2104	38±16	<RL
n-Butanol	3838±1589	3643±1508	56±23	38±16
Isobutanol	847±351	922±382	<RL	<RL
<b>Aldehydes and Ketones [µg/m<sup>3</sup>]</b>				
Acetone	3720±1540	5446±2255	77±32	193±80
Acetaldehyde	1808±748	694±287	<RL	<RL
Acrolein	<RL	<RL	<RL	<RL
Methylethyl-ketone	7423±3073	10203±4224	69±29	162±67
Methylisobutyl- ketone	149±62	<RL	<RL	<RL
<b>Ether and Esters [µg/m<sup>3</sup>]</b>				
Methyltert-butylether	< RL	<RL	<RL	<RL
Methylacetate	798±330	1686±698	<RL	<RL
Ethylacetate	1757±727	3271±1354	<RL	<RL
Vinylacetate	< RL	<RL	<RL	<RL
Propylacetate	187±78	343±142	<RL	<RL
Butylacetate	137±57	159±66	<RL	<RL
Isobutylacetate	< RL	<RL	<RL	<RL

I gas emessi dal campione di FOS1 sono caratterizzati dalla presenza in concentrazioni significative di tutte le specie alcoliche ricercate. Le concentrazioni di mantengono sostanzialmente invariate durante la prova di flussaggio. Analogamente a quanto osservato per le emissioni prodotte dal campione di FOS1, le concentrazioni degli alcoli presenti nelle emissioni prodotte dal campione di FOS2, che risultano più basse rispetto a quelle rilevate per il campione di FOS1, si mantengono invariate dopo la prova anaerobica.

Per le concentrazioni di aldeidi e chetoni invece si rilevano complessivamente degli aumenti durante la prova, ad eccezione della aceteldeide la cui concentrazione, significativa solo per le emissioni prodotte dal campione di FOS1, diminuisce dopo il flussaggio. Le concentrazioni di eteri ed esteri, presenti in concentrazioni maggiori al limite di rilevabilità strumentale solo nelle emissioni prodotte dal campione di FOS1, aumentano durante la prova in condizioni anaerobiche.

In Tabella 3.37 e Tabella 3.38 si riportano le concentrazioni di idrocarburi alifatici, aromatici e dei terpeni.

*Tabella 3.37: Concentrazioni dei composti idrocarburici, flussi emessi dai banchi prova anaerobici*

	FOS1b		FOS2b	
	bianco	8h	bianco	8h
Aliphatic hydrocarbons [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]				
1-Butene	428 $\pm$ 177	70 $\pm$ 29	<RL	31 $\pm$ 13
1,3-Butadiene	<RL	<RL	<RL	<RL
Isoprene	<RL	<RL	<RL	<RL
n-Pentane	415 $\pm$ 172	192 $\pm$ 79	<RL	69 $\pm$ 28
Methyl pentane Isomer	53 $\pm$ 22	152 $\pm$ 63	<RL	183 $\pm$ 76
n-Hexane	43 $\pm$ 17	358 $\pm$ 144	<RL	308 $\pm$ 124
Cyclohexane	399 $\pm$ 165	1335 $\pm$ 553	<RL	1408 $\pm$ 583
Isooctane	<RL	<RL	<RL	86 $\pm$ 34
4-vinylcyclohexene	<RL	<RL	<RL	<RL
Aromatic hydrocarbons [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]				
Benzene	88 $\pm$ 37	947 $\pm$ 394	<RL	297 $\pm$ 124
Toluene	2678 $\pm$ 1114	4220 $\pm$ 1756	<RL	182 $\pm$ 76
Etilbenzene	659 $\pm$ 274	780 $\pm$ 324	<RL	<RL
(m+p)Xylene	1777 $\pm$ 743	1970 $\pm$ 823	<RL	<RL
m-Xylene	889 $\pm$ 372	985 $\pm$ 412	<15	<15
p-Xylene	889 $\pm$ 372	985 $\pm$ 412	<15	<15
Xylene	2253 $\pm$ 769	2463 $\pm$ 848	<15	<15
o-Xylene	476 $\pm$ 199	493 $\pm$ 206	<RL	<RL
Styrene	197 $\pm$ 82	199 $\pm$ 83	<RL	<RL
Isopropyl-benzene	<RL	<RL	<RL	<RL
n-propyl-benzene	74 $\pm$ 30	70 $\pm$ 28	<RL	<RL
1,3,5-Trimethylbenzene	48 $\pm$ 20	<RL	<RL	<RL
1,2,4 Trimethyl-benzene	102 $\pm$ 43	75 $\pm$ 31	<RL	<RL
1,2,3Trimethyl-benzene	102 $\pm$ 42	67 $\pm$ 28	<RL	<RL
p-Cymene	179 $\pm$ 74	131 $\pm$ 54	<RL	<RL
n-Butylbenzene	<RL	<RL	<RL	<RL
sec-Butyl-benzene	<RL	<RL	<RL	<RL
ter-Butyl-benzene	<RL	<RL	<RL	<RL
Naphthalene	<RL	<RL	<RL	<RL

*Tabella 3.38: Concentrazioni di terpeni, flussi emessi dai banchi prova anaerobici*

	FOS1b		FOS2b	
	bianco	8h	bianco	8h
Terpenes [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]				
alpha-Pinene(+)	4565 $\pm$ 1890	5254 $\pm$ 2175	128 $\pm$ 53	152 $\pm$ 63
beta-Pinene(+)	1251 $\pm$ 518	1273 $\pm$ 527	48 $\pm$ 20	55 $\pm$ 23
Limonene	12558 $\pm$ 5199	11275 $\pm$ 4668	1826 $\pm$ 756	2148 $\pm$ 889

Dall'analisi delle concentrazioni della componente alifatica si rileva che, a seguito della prova di attivazione dei processi di degradazione effettuata in condizioni anaerobiche, nei flussi emessi dal campione di FOS2 risultano presenti alcuni di questi composti che risultavano invece assenti nel campione di bianco. I valori di concentrazione rilevati nei gas emessi dal campione di FOS1 non permettono invece di definire un comportamento emissivo chiaro e le specie presenti nel campione di bianco sono presenti in concentrazioni variabili anche successivamente al flussaggio del campione.

Analogamente a quanto osservato per gli altri composti organici volatili, i flussi emessi dal campione di FOS1 sono caratterizzati dalle maggiori concentrazioni di idrocarburi aromatici. Le concentrazioni delle specie presenti nelle emissioni prima della prova diminuiscono dopo il flussaggio ad eccezione dell'etilbenzene e del benzene. Quest'ultimo composto ed il toluene sono inoltre presenti in concentrazioni apprezzabili nelle emissioni prodotte dal campione di FOS2 durante lo svolgimento delle prove.

Le concentrazioni di questi composti sono complessivamente maggiori nei gas emessi dal campione di FOS1; le concentrazioni di questi composti non seguono un andamento univoco durante la prova ed in particolare si rileva una diminuzione delle concentrazioni di limonene ed un aumento delle concentrazioni di alfa-pinene. Le concentrazioni di terpeni nelle emissioni prodotte dal campione di FOS2 sono basse ed in lieve diminuzione a seguito del flussaggio in condizioni anaerobiche.

*Tabella 3.39: Concentrazioni dei composti organoalogenati, flussi emessi dai banchi prova anaerobici*

Organic Halogen Compounds [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	FOS1b		FOS2b	
	bianco	8h	bianco	8h
Chloromethane	< RL	< RL	< RL	< RL
Vinyl Chloride	< RL	< RL	< RL	< RL
1.1Dichloroethene	< RL	< RL	< RL	< RL
cis-1.2-Dichloroethene	< RL	< RL	< RL	324 $\pm$ 130
trans-1.2-Dichloroethene	< RL	< RL	< RL	< RL
Dichloromethane	< RL	< RL	< RL	< RL
1.1-Dichloroethane	< RL	< RL	< RL	< RL
1.2-Dichloroethane	193 $\pm$ 78	296 $\pm$ 119	< RL	< RL
1.1.1-Trichloroethane	< RL	< RL	< RL	< RL
1.1.2-Trichloroethane	< RL	< RL	< RL	< RL
Trichloroethylene	50 $\pm$ 21	88 $\pm$ 37	< RL	< RL
1.2-Dichloropropene	< RL	< RL	< RL	< RL
cis-1.3-Dichloropropene	< RL	< RL	< RL	< RL
Trans-1.3-Dichloropropene	< RL	< RL	< RL	< RL
Tetrachloro ethylene	239 $\pm$ 99	332 $\pm$ 138	< RL	< RL
1.1.2.2-Tetrachloroethane	< RL	< RL	< RL	< RL
1.1.2.2-Tetrachloroethane	< RL	< RL	< RL	< RL
1.2.3-Trichloropropane	< RL	< RL	< RL	< RL
Chlorobenzene	< RL	< RL	< RL	< RL
1.2-Dichlorobenzene	< RL	< RL	< RL	< RL
1.4-Dichlorobenzene	< RL	< RL	< RL	< RL
1.2.4-Trichlorobenzene	22 $\pm$ 9	23 $\pm$ 10	17 $\pm$ 7	17 $\pm$ 7
1.2.3-Trichlorobenzene	< RL	< RL	< RL	< RL
Freon ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )				
Chlorodifluoro methane	< RL	< RL	< RL	< RL
Dichlorodifluoromethane	< RL	< RL	< RL	< RL
Trichlorodifluoro methane	128 $\pm$ 53	21 $\pm$ 9	< RL	< RL

Come emerso dall'analisi dei flussi emessi prima dell'inizio delle prove, i composti organoalogeni ed i freon non sono presenti, se non in traccia, nelle emissioni prodotte da questo tipo di substrato (Tabella 3.39). In generale a seguito delle prove si rilevano dei lievi aumenti delle concentrazioni per quei composti già presenti nei campioni di bianco.

La concentrazioni di dimetilsolfuro, unico composto solforato presente nelle emissioni prodotte dal campione di FOS1 prima della prova, significativamente a seguito del flussaggio in condizioni anaerobiche (Tabella 3.40). Concentrazioni significative di questo composto vengono rilevate anche nelle emissioni prodotte durante i test dal campione di FOS2 nelle quali, prima delle prove, risultava invece assente.

*Tabella 3.40: Concentrazioni dei composti solforati, flussi emessi dai banchi prova anaerobici*

Sulphur Compounds [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	FOS1b		FOS2b	
	bianco	8h	bianco	8h
Methylmercaptan	< RL	<RL	<RL	<RL
Ethylmercaptan	< RL	<RL	<RL	<RL
Propylmercaptan	< RL	<RL	<RL	<RL
N-Butylmercaptan	< RL	<RL	<RL	<RL
Carbon Disulphide	< RL	<RL	<RL	<RL
Dimethylsulphide	125 $\pm$ 49	1402 $\pm$ 550	<RL	951 $\pm$ 373
Diethylsulphide	< RL	<RL	<RL	<RL
Tetrahydrothiophene	< RL	<RL	<RL	<RL
Thiophene	< RL	<RL	<RL	<RL

### 3.2.5.4 Confronto fra le sostanze osmogene rilevate nelle emissioni analizzate

Di seguito si riportano i grafici riassuntivi delle analisi delle concentrazioni dei composti osmogeni rilevati nelle emissioni prodotte dai campioni di rifiuto oggetto di indagine. Per le varie classi di VOC analizzate si riportano gli analiti più significativi di cui si riporta anche la relativa soglia di percezione olfattiva rilevata in letteratura (Tabella 1.4). Si evidenzia che nei grafici che seguono:

- le serie con campitura nera rappresentano le concentrazioni rilevate nelle emissioni prodotte dai campioni durante le prove di riattivazione dei processi biologici in condizioni aerobiche ed anaerobiche;
- le serie con campitura bianca indicano le concentrazioni rilevate nelle emissioni prodotte dai campioni di rifiuto oggetto di indagine prima dell'inizio delle prove (campioni di bianco).

I composti organici rilevati nelle emissioni prodotte dai campioni di FOS sono in linea rispetto a quelli riportati dalla letteratura scientifica (Pierucci et al., 2005; Stanley et al., 2006; Scaglia et al. 2011). Le concentrazioni di acido acetico emesse dai campioni di FOS1 e FOS2 utilizzati per i test aerobici sono maggiori della soglia olfattiva inferiore ( $2.5 \text{ mg}/\text{m}^3$ ), campioni caratterizzati in fase di conferimento da elevate temperature ( $59$  e  $53$  °C rispettivamente). Mentre per nelle emissioni prodotte dal campione di FOS2 sottoposto a condizioni di flussaggio aerobiche (FOS2a, campitura nera) le concentrazioni di acido acetico sono minori rispetto a quelle rilevate nel campione di bianco (da  $2.93 \text{ mg}/\text{m}^3$  a  $0.26 \text{ mg}/\text{m}^3$ ), nel campione di FOS1 sottoposto a flussaggio le concentrazioni di questo composto aumentano in maniera

significativa, fino alla concentrazioni massima rilevata pari a 11.24 mg/m<sup>3</sup> (Figura 3.24). Questo risultato indica che le condizioni simulate sono tali da riattivare, per il campione di FOS1, i processi di fermentazione dei lipidi. L'acido acetico è il prodotto finale della fermentazione dell'etanolo e fa parte degli un acidi grassi volatili, intermedi metabolici derivanti dall'incompleta ossidazione dei lipidi in condizioni di carenza di ossigeno, composti che vengono velocemente metabolizzati in condizioni aerobiche. Dal confronto fra i risultati emerge inoltre che l'emissione di questo composto non è influenzata dalle condizioni anaerobiche in quanto le concentrazioni di acido acetico risultano pressoché invariate prima e dopo la prova di flussaggio anaerobica.

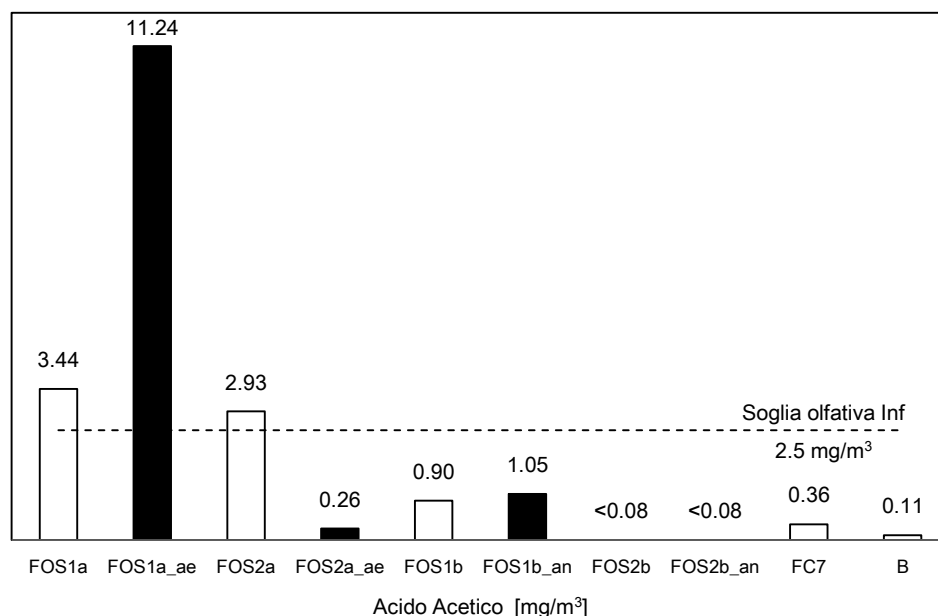


Figura 3.24: Concentrazioni di acido acetico, confronto risultati

Nel grafico di Figura 3.25 si riportano i valori di concentrazione di NH<sub>3</sub> rilevati nelle emissioni campionate. L'emissione di questo composto avviene per processi di decomposizione di composti azotati, sia in condizioni anaerobiche che aerobiche, e dipendono strettamente dal rapporto C/N iniziale nel substrato.

Tutti i campioni effettuati sono risultati essere caratterizzati da concentrazioni di NH<sub>3</sub> maggiori della concentrazione corrispondente alla soglia olfattiva inferiore, pari a 0.0266 mg/m<sup>3</sup>, ma minori della soglia superiore (Ruth, 1986). Si può notare però che, nella maggioranza delle emissioni analizzate le concentrazioni sono inferiori al limite di rilevabilità strumentale. Tale composto non risulta pertanto essere un buon tracciante dei fenomeni indagati con i banchi prova realizzati. Le concentrazioni maggiori sono rilevate nei gas prodotti dal campione di FOS1 utilizzato nel banco prova aerobico e dal campione di FOS2 utilizzati nei banchi prova anaerobici ma in entrambe i casi le concentrazioni diminuiscono durante le prove.



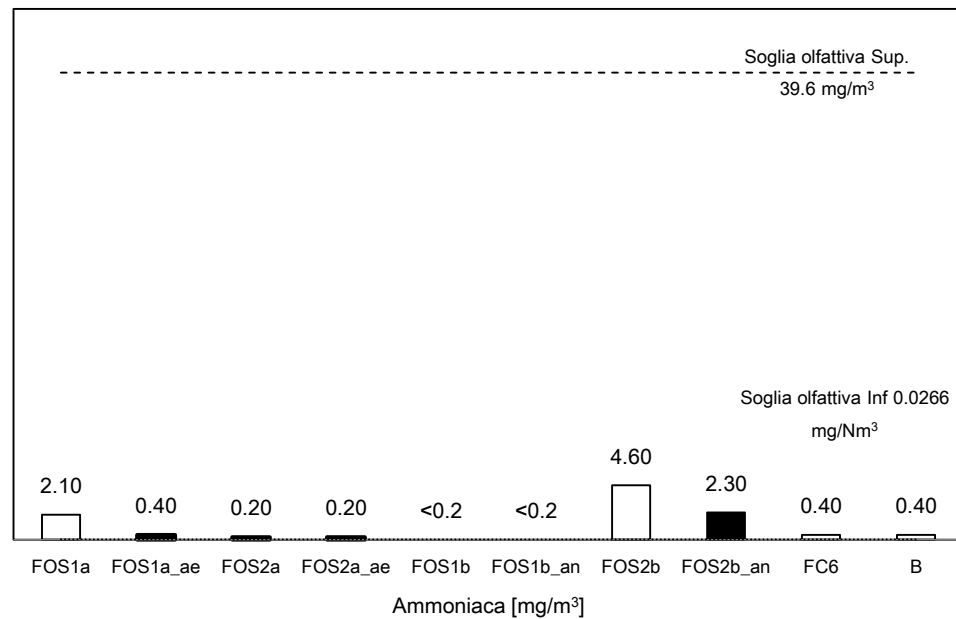


Figura 3.25: Concentrazioni di ammoniaca, confronto risultati

Le concentrazioni corrispondenti alla soglia di percezione olfattiva dell' $\text{H}_2\text{S}$  sono molto basse e vengono infatti superate in tutte le emissioni sottoposte ad analisi ad eccezione di quelle prodotte dal campione di FOS2 utilizzata per i banchi prova anaerobici (Figura 3.26).

Dato che questo composto è il principale prodotto della degradazione degli amminoacidi contenenti zolfo da parte di batteri anaerobi solfato-riduttori la sua presenza è indicatrice condizioni anaerobiche. Infatti, confrontando le concentrazioni nei gas emessi dai campioni prima e durante lo svolgimento dei banchi prova, si nota che le concentrazioni di questo composto aumentano nelle condizioni anaerobiche e diminuiscono nelle prove di flussaggio aerobiche.

Le concentrazioni maggiori sono state inoltre rilevate nelle emissioni prodotte dal campione di FOS1 utilizzato nella prova aerobica, lasciando ipotizzare che il campione si trovi già in conferimento nelle condizioni anaerobiche anossiche, in cui i batteri solfato-riduttori risultano essere competitivi sui metanigeni.

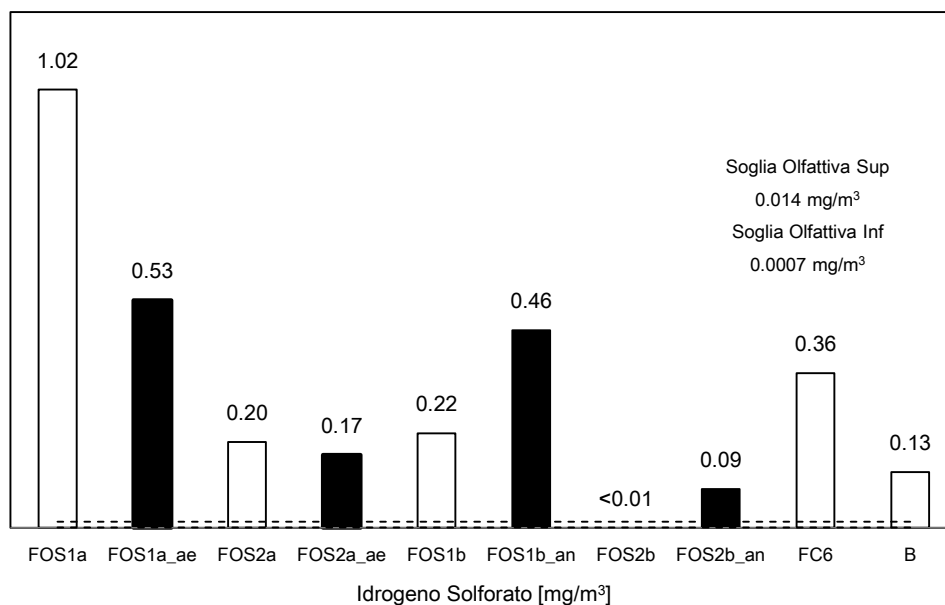


Figura 3.26: Concentrazioni di idrogeno solforato, confronto risultati

Fra i composti ossigenati, concentrazioni significative di acetone sono state rilevate in ogni campione analizzato, in ogni caso tuttavia queste risultano inferiori alla soglia olfattiva inferiore (Figura 3.27). Questo composto, e più in generale i composti chetonici, sono intermedi di ossidazione degli alcoli che si producono dalla fermentazione degli zuccheri. Questi composti vengono quindi di norma emessi nella fase primaria idrolitica dei processi di degradazione aerobica; per questo è ipotizzabile nei campioni di FOS utilizzati per la realizzazione dei banchi prova fosse presente del materiale organico non ancora totalmente stabilizzato, ad eccezione del campione di FOS2 utilizzato nei banchi prova aerobici nelle cui emissioni le concentrazioni di questo composto sono basse e per il quale in generale si verificava un buon livello di stabilità biologica.

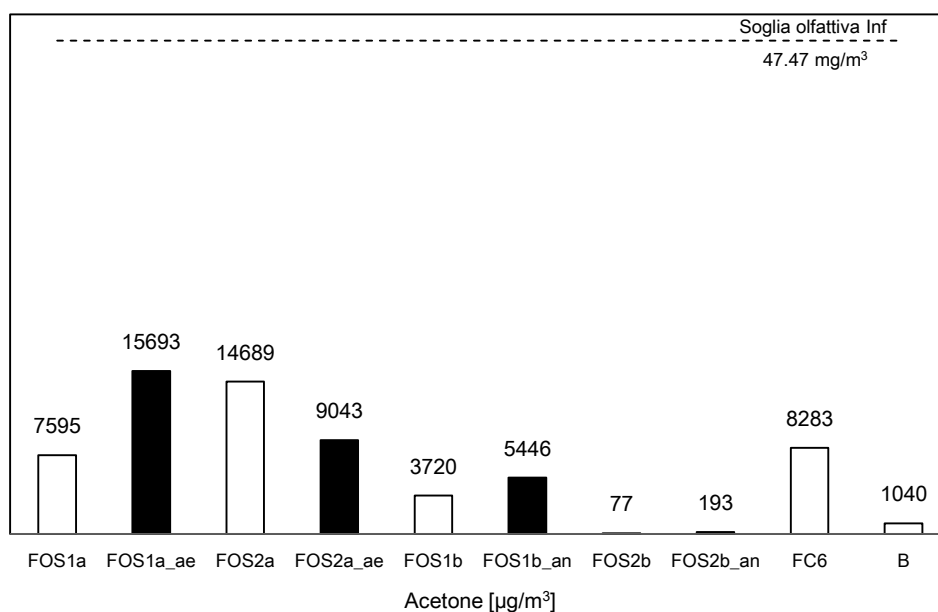


Figura 3.27: Concentrazioni di acetone (composti ossigenati), confronto risultati

Fra i composti idrocarburici, gli xileni, rilevati in concentrazioni significative all'interno delle emissioni analizzate, sono composti caratterizzati da una bassa soglia olfattiva (Figura 3.28). Ad eccezione dei gas prodotti dai campioni di FOS2, sia nei campioni di bianco che nei campioni effettuati durante le prove aerobiche ed anaerobiche, e dalle emissioni prodotte dal campione di fanghi civili, le concentrazioni rilevate sono maggiori della soglia olfattiva in ogni campione analizzato.

Le elevate concentrazioni di xileni misurate nel flusso di biogas (9,307  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) confermano che questi composti sono buoni indicatori di atmosfere anaerobiche. In questo senso, le concentrazioni rilevate nei flussi emessi dai campioni di FOS1 prima della prova di flussaggio fanno ipotizzare che il materiale sia arrivato al conferimento ancora attivo in condizioni anaerobiche. Si può inoltre notare inoltre che le concentrazioni di questi composti nelle emissioni prodotte dal campione durante i banchi prova aumentano sia in condizioni aerobiche che in condizioni anaerobiche. Il flusso di aria utilizzato sul banco prova aerobico non è stato sufficiente a diminuire le concentrazioni di queste sostanze mentre, nelle condizioni anaerobiche, all'interno del reattore si sono verificate le condizioni ottimali per l'emissione di questo composto già presente nel campione.

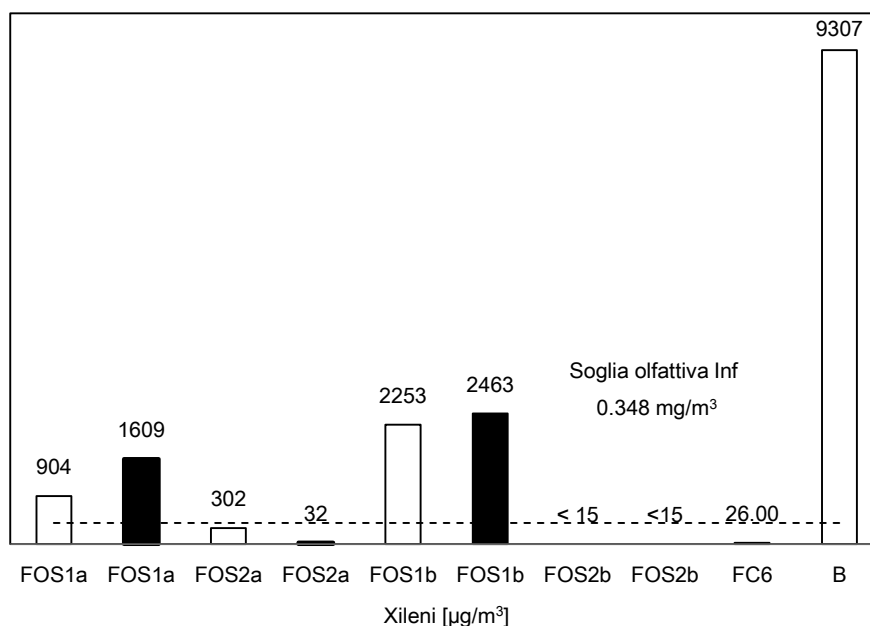


Figura 3.28: Concentrazioni degli xileni (composti aromatici), confronto risultati

Le concentrazioni massime di toluene massime, maggiori della relativa soglia olfattiva, sono rilevate nelle emissioni prodotte dal campione di fanghi civili (Figura 3.29). Questo conferma che nel campione di cui si sono state analizzate le emissioni sono presenti processi anaerobici importanti, probabilmente accelerati da una lunga fase di stoccaggio prima del conferimento, o che si verificano fenomeni di volatilizzazione diretta di questo composto che risulterebbe pertanto già contenuto nei fanghi. Elevate concentrazioni sono rilevate anche nel campione di gas di scarica, indice del fatto che questo tipo di composti vengono di norma emessi dai processi di degradazione. Nelle emissioni prodotte dai campioni di FOS, le concentrazioni maggiori di toluene sono rilevate per i flussi emessi dai campioni di FOS1, in particolare nelle emissioni prodotte dal banco prova in condizioni anaerobiche.

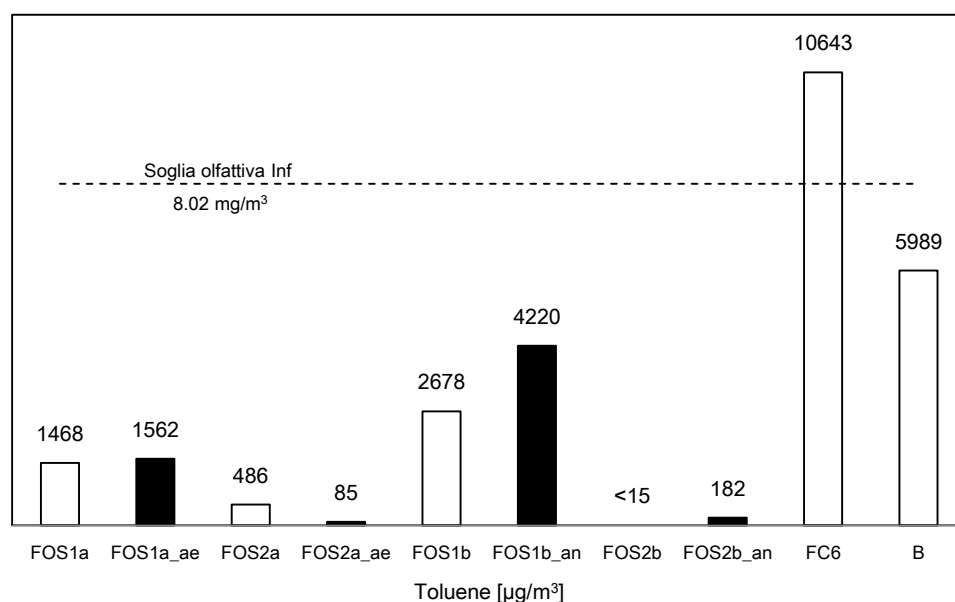


Figura 3.29: Concentrazioni di toluene (composti aromatici), confronto risultati

Fra i composti solforati l'unico analita rilevato in concentrazioni significative è il dimetilsolfuro. La presenza di questi composti, benché si formino anche in minima parte in condizioni aerobiche, è particolarmente rilevante in carenza di ossigeno (Figura 3.30). Le concentrazioni corrispondenti alla soglia olfattiva inferiore e superiore di questo composto sono molto basse; vengono infatti entrambe superate da tutti i campioni analizzati ad eccezione delle emissioni prodotte dal campione di FOS2 utilizzato prova anaerobica, in cui la concentrazione risulta inferiore al limite di rilevabilità strumentale.

I gas emessi dal campione di fanghi di risulta del trattamento delle acque reflue civili è caratterizzato da concentrazioni molto elevate; i composti solforati sono infatti fra le sostanze più frequentemente rilevate negli impianti di trattamento dei reflui laddove questi permangono in condizioni anaerobiche (APAT 2003).

Elevate concentrazioni di solfuro dimetile sono state rilevate anche nei gas emessi dai campioni di FOS1, sia prima che durante i banchi prova, a conferma di quanto osservato precedentemente per l'idrogeno solforato. Si osserva inoltre che, come atteso, la concentrazione di questo composto nelle emissioni prodotte in fase aerobica è minore a quella rilevata nel relativo bianco, mentre, al contrario, la concentrazione rilevata durante la prova anaerobica è maggiore a quella rilevata nelle emissioni prodotte dal campione prima dell'inizio della prova.

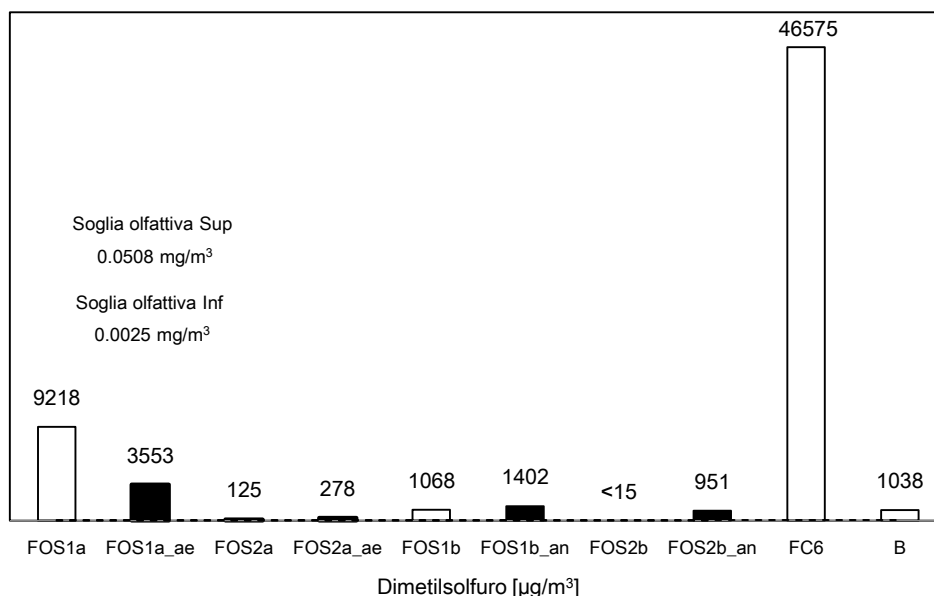


Figura 3.30: Concentrazioni di dimetilsolfuro (composti solforati), confronto risultati

Le concentrazioni di limonene rilevate in tutti i campioni dei flussi emessi dai rifiuti oggetto di studio sono maggiori alla concentrazione di 200 µg/m³ che corrisponde alla soglia limite olfattiva (Scaglia et al., 2011). Le emissioni prodotte dai campioni di FOS utilizzati nei banchi prova sono quelle caratterizzate da concentrazioni piuttosto alte di questo composto, in alcuni casi maggiori a quelle rilevate nel campione del gas di scarica analizzato (Figura 3.31). In particolare osservando le concentrazioni rilevate nei flussi emessi durante le prove aerobiche si possono notare due differenti comportamenti: nel caso del campione di FOS1 le condizioni aerobiche portano ad un aumento della concentrazione di limonene nelle emissioni prodotte dal campione (da 27608 a 35247 µg/m³) mentre, nei flussi emessi dal campione di FOS2 la concentrazione diminuisce notevolmente a seguito del flussaggio. Le condizioni anaerobiche invece non producono effetti significativi sulle concentrazioni di limonene nei flussi emessi dai campioni.

Il limonene è un composto principalmente contenuto nella componente organica del rifiuto (frutta e verdura) ma viene anche prodotto come intermedio di reazione dal metabolismo aerobico dei microrganismi (Pietucci et al., 2005). Le elevate concentrazioni misurate nelle emissioni prodotte dai campioni di FOS1 e FOS2 sono probabilmente dovute alle elevate temperature della biomassa, rilevate in questi campioni sia in conferimento che nei banchi prova aerobici, che favoriscono i fenomeni di strippaggio di questo composto (Pierucci et al., 2005). Per i campioni di FOS1 e per il campione di FOS2 utilizzata nel banco prova aerobico le concentrazioni rilevate appaiono in generale piuttosto elevate ed in particolare risultano maggiori a quelle rilevate dagli autori Scaglia et al. (2011) per le emissioni prodotte da alcuni campioni di FOS prima di essere sottoposti al trattamento aerobico.

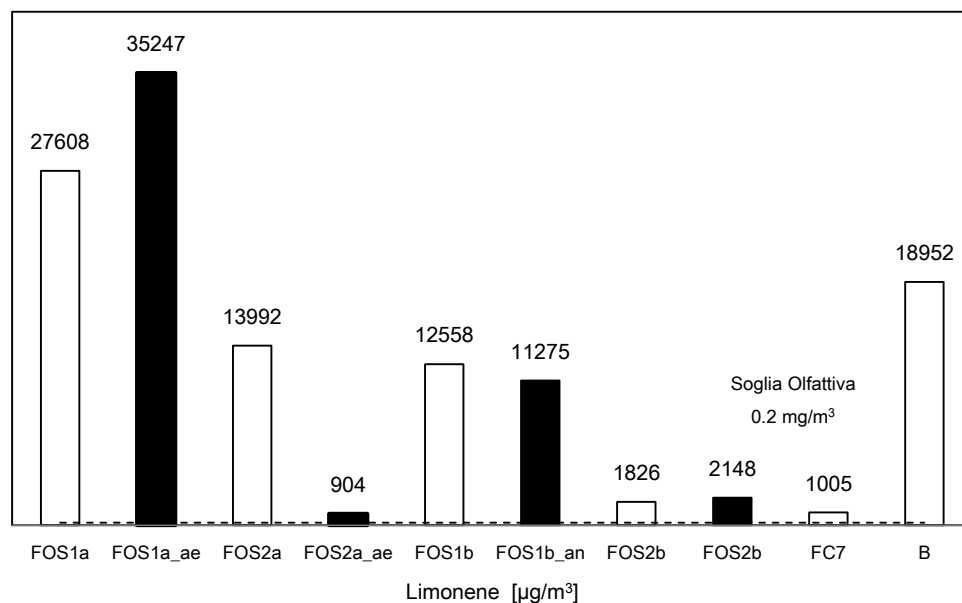


Figura 3.31: Concentrazioni di limonene (composti terpenici), confronto risultati

I valori di concentrazione di alfa-pinene confermano in sostanza quanto osservato per il limonene (Figura 3.32). Anche in questo caso le concentrazioni rilevate in tutti i campioni analizzati sono maggiori a quella corrispondente alla soglia olfattiva pari a 0.018 ppm ( $\approx 109 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) (Nagata, 2003).

Anche per questo composto le concentrazioni maggiori vengono rilevate nelle emissioni prodotte dal campione di FOS1. Le concentrazioni risultano infatti piuttosto elevate sia nei campioni di bianco sia nei flussi emessi durante le prove (in aumento sia in condizione aerobiche che in condizioni anaerobiche) e confrontabili a quelle rilevate nel campione di gas di discarica.

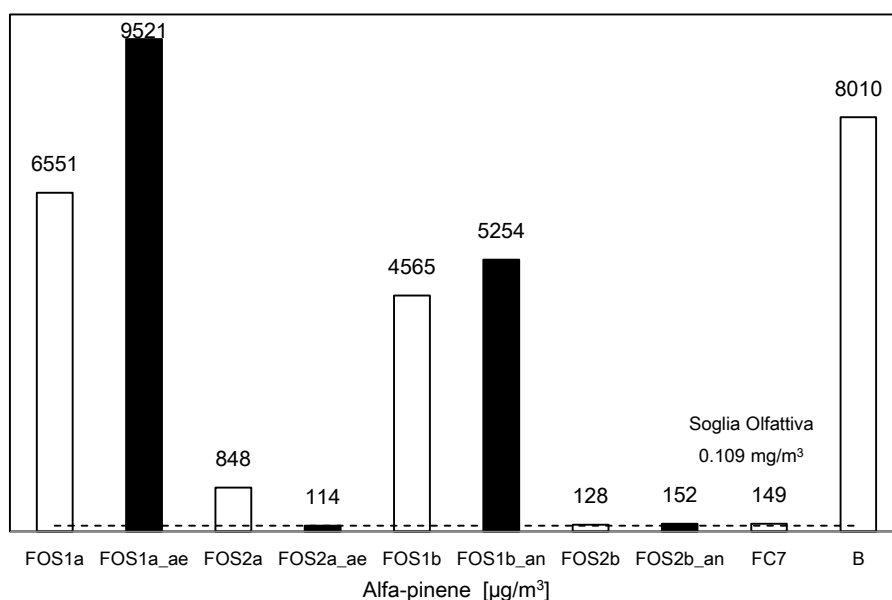


Figura 3.32: Concentrazioni di alfa-pinene (composti terpenici), confronto risultati

In termini relativi, le emissioni prodotte dai campioni di FOS utilizzati nei banchi prova sono composte fra mediamente per il 60% dai composti ossigenati in particolare alcoli e ed aldeidi e chetoni (Figura 3.33) ad eccezione dei gas prodotti dal campione di FOS2 utilizzato nei banchi prova anaerobici che, prima dell'inizio

della prova, sono principalmente composte da terpeni e successivamente anche da composti idrocarburici alifatici, organoalogenati e composti solforati. Oltre i composti ossigenati, che nelle emissioni prodotte dal banco prova aerobico pesano fino al 90% di VC rilevati, i terpeni sono la classe di composti più rilevate seguiti da composti aromatici. Osservando la distribuzione relativa per i gruppi di VOC si nota inoltre che, a seguito del flussaggio dei campioni di FOS con aria nei test aerobici, nelle emissioni prodotte dai campioni aumentano sia per FOS1 che per FOS2 la presenza di aldeidi e chetoni. Le componenti più significative delle emissioni prodotte dal campione di fanghi sono le specie organoalogenate ed i composti solforati che contano entrambe per il 40% mentre il campione di gas di scarica è prevalentemente costituito da idrocarburi aromatici e terpeni rispettivamente per il 55% e il 30%.

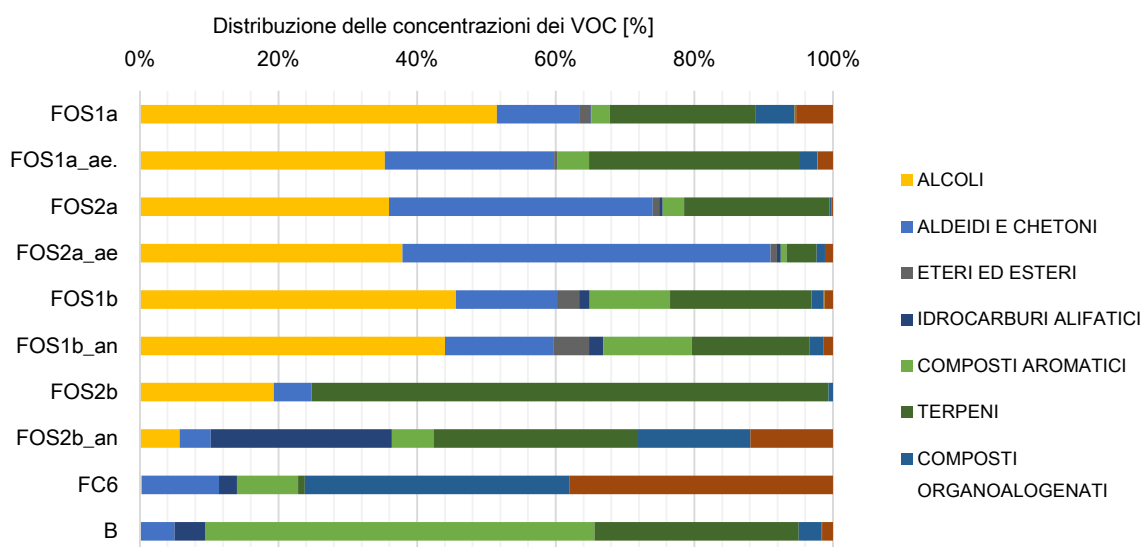


Figura 3.33: Distribuzione relativa dei differenti gruppi di VOC rilevate nelle emissioni prodotte dai campioni di rifiuto oggetto di indagine

La relazione fra le concentrazioni dei gruppi di VOC che sono state misurate nelle emissioni prodotte dai campione di rifiuti oggetto di indagine sono state analizzate statisticamente. La matrice di correlazione è stata calcolata per le diverse variabili e gli indici correlazione di Pearson sono mostrati in Tabella 3.41 come misura delle differenti relazioni fra i gruppi di variabili.

Tabella 3.41: Indici di correlazione di Pearson fra le diverse specie di composti osmogeni (n=10)

Variabili	Acido acetico	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S	Alcoli	Aldeidi e chetoni	Composti aromatici	Composti organoal.	Composti solforati	Eteri ed esteri	Idrocarb. alifatici	Terpeni
Acido acetico	1	-0.192	0.483	<b>0.584</b>	<b>0.865</b>	-0.148	-0.057	-0.089	0.038	-0.431	<b>0.788</b>
NH <sub>3</sub>		1	-0.135	-0.158	-0.502	-0.318	-0.286	-0.136	-0.286	-0.308	-0.253
H <sub>2</sub> S			1	<b>0.884</b>	<b>0.560</b>	-0.106	0.044	0.227	0.508	-0.216	<b>0.637</b>
Alcoli				1	<b>0.648</b>	-0.194	0.033	-0.150	<b>0.662</b>	-0.438	<b>0.734</b>
Aldeidi e chetoni					1	-0.192	-0.149	0.037	0.221	-0.419	<b>0.672</b>
Composti aromatici						1	<b>0.934</b>	0.006	-0.036	<b>0.785</b>	0.322
Composti organoal.							1	-0.206	0.189	<b>0.695</b>	0.473
Composti solforati								1	-0.180	0.375	-0.213
Eteri ed esteri									1	-0.053	0.288
Idrocarburi alifatici										1	-0.105
Terpeni											1

Dall'analisi emerge una correlazione statisticamente significativa ( $P < 0.05$ ,  $n=10$ ) fra le concentrazioni acido acetico ed i composti ossigenati (alcoli ed aldeidi e chetoni). Come noto infatti dall'idrolisi dei carboidrati durante la fase idrolitica si ha la formazione di alcoli e successivamente di acidi grassi volatili e la produzioni di alcuni intermedi di ossidazione fra cui aldeidi e chetoni. Le concentrazioni di composti ossigenati risultano inoltre correlate alla presenza di  $H_2S$ . Come atteso si rilevano correlazioni significative anche fra le varie specie idrocarburiche ricercate ovvero fra idrocarburi alifatici, composti aromatici e composti organoalogenati mentre non sono significative le correlazioni fra questi e i terpeni le cui concentrazioni sono invece statisticamente correlate a quelle dei composti ossigenati.

Figura 3.34 mostra il confronto fra le emissioni analizzate attraverso il grafico bi-plot effettuato mediante analisi PCA in cui si riportano due componenti principali F1 e F2 che rappresentano in totale il 65% della varianza dei dati.

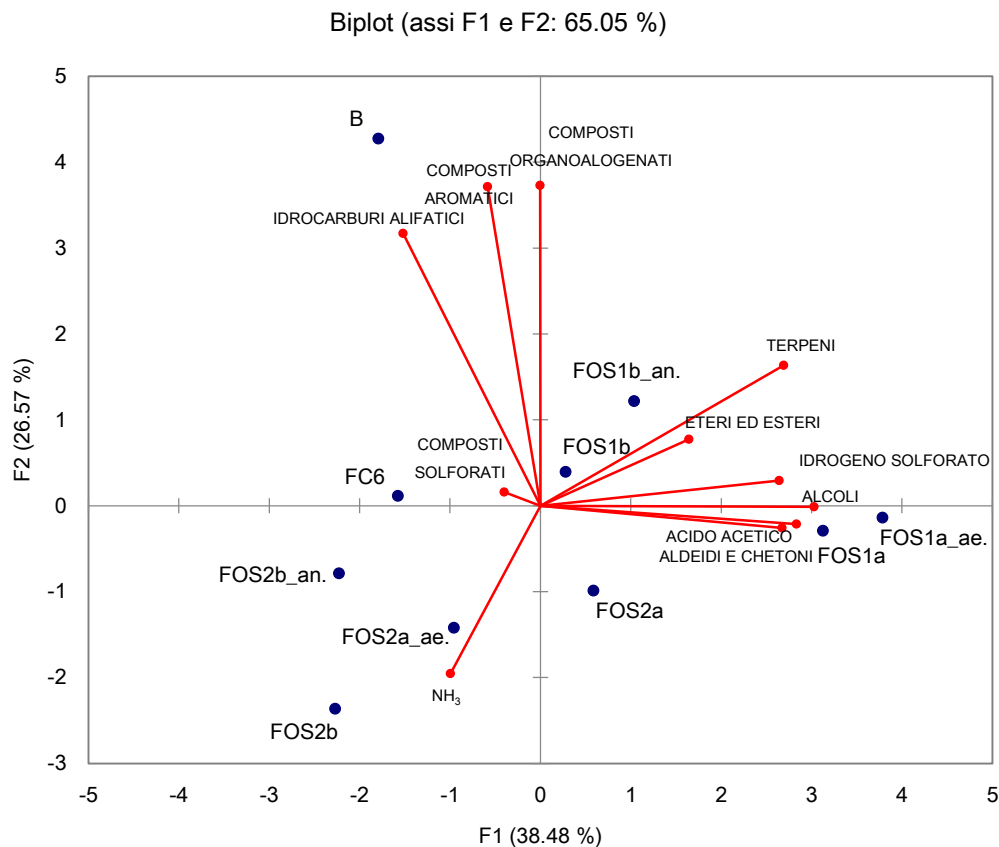


Figura 3.34: Bi-plot delle concentrazioni di VOC rilevate nelle emissioni prodotte dai campioni di rifiuti oggetto di indagine

Dalla distribuzione delle emissioni analizzate nello spazio bidimensionale definito dalle due componenti principali emerge che le emissioni prodotte dal campione di FOS1 prima e soprattutto durante la prova di flussaggio in condizioni aerobiche hanno un peso relativo significativo sulla componente F1, i cui composti caratteristici sono quelli ossigenati (acido acetico, alcoli, aldeidi e chetoni). Le emissioni prodotte dal campione utilizzato nel banco prova anaerobico sono invece spostate verso la componente F2 ed in particolare verso la presenza di composti terpenici. Le emissioni prodotte dal campione di FOS2 invece



ricadono invece in uno spazio distante dalle altri in aree caratterizzate dalla presenza di  $\text{NH}_3$ . La distribuzione dei campioni conferma inoltre che a seguito delle prove le concentrazioni presenti all'interno delle emissioni non variano in maniera significativa. Da questo è possibile concludere che le sostanze emesse dai rifiuti in area di coltivazione sono principalmente determinate dalle caratteristiche del rifiuto e dai processi di degradazione già attivi in fase di conferimento. Il campione di gas di scarica invece ha un peso significativo sulla componente F2 determinata da analiti che indicano condizioni anaerobiche.

L'analisi PCA condotta considerando solo le emissioni prodotte dai campioni di FOS (Figura 3.36) conferma quanto precedentemente osservato: nei campioni di FOS1 utilizzati nei banchi prova aerobici (FOS1a) erano probabilmente in corso, già in fase di conferimento, fenomeni di degradazione di tipo aerobico come confermano gli indici di stabilità misurati per questo materiale. La collocazione delle emissioni prodotte dal campione di FOS1 utilizzato nel banco prova anaerobico (FOS1b) nello spazio delle individuato dalle due componenti principali lascia invece ipotizzare la presenza di processi di anaerobici attivi sviluppatasi nel campione probabilmente in fase di trasporto. Per il campione di FOS2 si rileva essenzialmente la volatilizzazione di una quantità significativa di  $\text{NH}_3$  presente all'interno di entrambe i campioni utilizzati

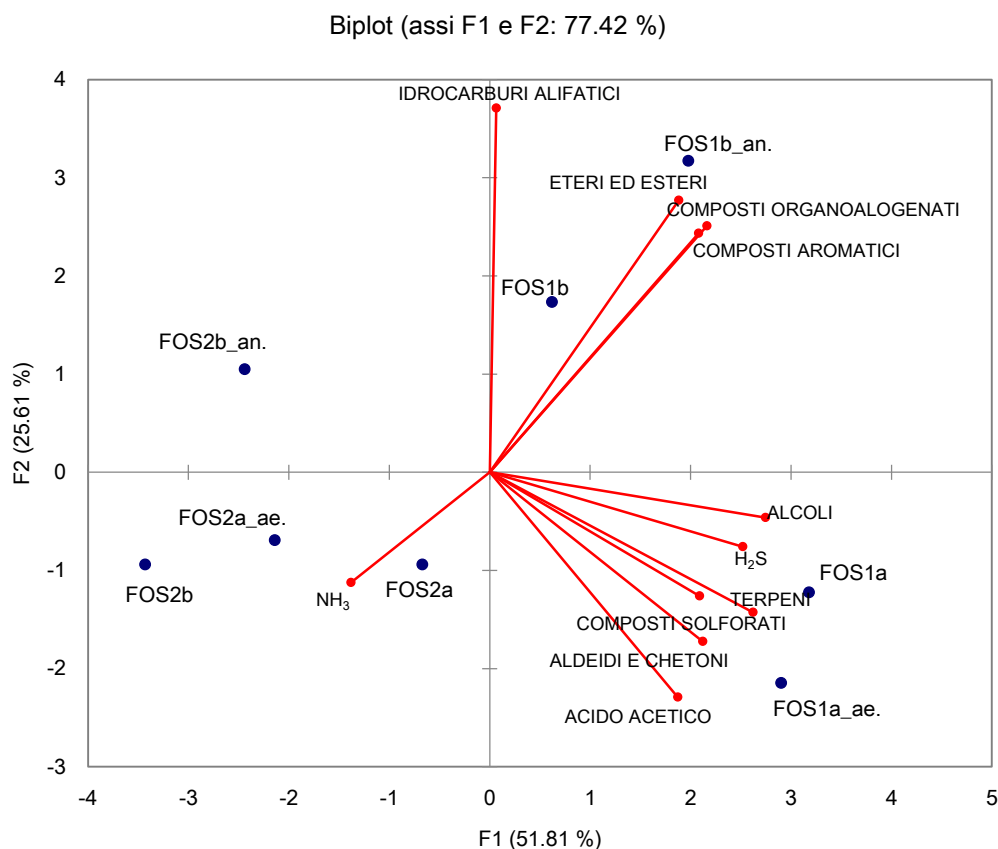


Figura 3.35: Bi-plot delle concentrazioni di VOC rilevate nelle emissioni prodotte dai campioni di FOS utilizzati nei banchi prova

### 3.2.6 Banchi prova per lo studio della riattivazione dei processi di degradazione con variazione del parametro umidità

In fase di caratterizzazione dei campioni di FOS utilizzati nei banchi prova per lo studio della riattivazione dei processi di degradazione nelle ore successive al conferimento, è emerso come l'umidità del materiale rappresenti uno dei parametri forzanti i processi studiati; questo è confermato anche dall'osservazione degli indici di stabilità determinati nello studio per la caratterizzazione dei campioni.

Con riferimento a valori di IRD dei campioni utilizzati, richiamati in Tabella 3.42, è possibile osservare che il contenuto di solidi totali dei campioni di FOS2 utilizzati sono maggiori dell'80% p/p, corrispondente a valori di umidità inferiori al 20% p/p. Questa caratteristica ha determinato che per la definizione esaustiva degli indici di stabilità biologica, è stato necessario apportare acqua al campione per realizzare la misura dell'IRD anche nelle condizioni standardizzate. Mentre per i campioni di FOS1 il valore di IRD misurato sul campione tal quale coincide di fatto a quello misurato nelle condizioni standard, poiché il campione già si trova nelle condizioni ottimali di umidità, per i campioni di FOS2 i valori di IRDP, determinati a seguito della umidificazione del campione, si discostano in maniera apprezzabile dal valore dell'IRD potenziale.

Tabella 3.42: Indici respirometrici reali e potenziali dei campioni di FOS utilizzati

ID campioni	IRDR [mgO <sub>2</sub> /hkg <sub>TVS</sub> ]	IRDP [mgO <sub>2</sub> /hkg <sub>TVS</sub> ]	TS [% p/p]
FOS1a	1195	1195	60
FOS2a	427	849	82
FOS1b	1126	1126	52
FOS2b	637	993	89

Poiché la FOS, come gli altri rifiuti, è conferita in discarica con un'umidità corrispondente a quella con cui viene effettuata la misura di IRD reale, ovvero sul campione tal quale, nel caso di studio risulta che i campioni FOS2 utilizzati sono caratterizzati da valori di IRD inferiore a 700 mgO<sub>2</sub>/kg<sub>TVSh</sub>, minori quindi del 30% rispetto l'attuale limite normativo per l'accettabilità di questo materiale in discarica per la realizzazione delle coperture come attività di recupero R10 (recupero ambientale). Si può di fatto affermare che, a meno di una correzione dell'umidità del campione, il materiale di interesse risulta stabilizzato ed inerte ai processi degradativi, definibile dagli standard di riferimento (UNI TS 11184:2006) come un *materiale molto stabile*. Quanto suddetto, si sottolinea, è vero nel caso in cui non sia apportata acqua al campione, per questo, in analisi successive si è proceduto ad effettuare alcuni banchi sperimentali in cui l'umidità del campione è stata alterata dalla simulazione di un evento piovoso di media-alta entità.

L'obiettivo di queste prove è quindi quello di determinare in che misura la variazione dell'umidità del materiale, a seguito ad esempio di un effetto piovoso, possa determinare la riattivazione dei processi di degradazione in conferimento.

Se si confrontano il quantitativo di acqua utilizzato per portare il campione di FOS2 alla sua capacità idrica standard (utile all'analisi dell'IRD potenziale e pari a circa 70% in peso del campione) e l'afflusso di acqua meteorica che può infiltrare durante le piogge, è facile osservare come questi differiscano di qualche ordine

di grandezza; sembra poco probabile quindi che un evento piovoso possa portare alla riattivazione del processo di degradazione dell'intera massa conferita. Nell'eventualità di manifestazione della riattivazione dei processi si tratterà quindi di fenomeni localizzati, che sono stati indagati con specifici test di laboratorio le cui risultanze verranno di seguito descritte sui campioni di FOS2.

### 3.2.6.1 Materiali e metodi

Dall'analisi delle caratteristiche chimico-fisiche e di stabilità biologica del campione di FOS2 utilizzato nei banchi prova di seguito descritti (Tabella 3.43), emerge che il campione è caratterizzato da un contenuto d'acqua maggiore rispetto agli altri campioni di FOS2 utilizzati nello studio (Tabella 3.14 e Tabella 3.18). Il materiale risulta inoltre piuttosto stabile, si misurano infatti bassi valori di GB21 e bassi IRDR e IRDP. Questa evidenza è sottolineata anche dal fatto che i valori dei due indici respirometrici reale e potenziale sono molto vicini, indicando che per il campione utilizzato l'umidità non influenza il grado di stabilità biologica raggiunta dal materiale ma che i bassi IRD vengono misurati proprio per il basso contenuto di sostanza volatile presente nel campione. Anche il tenore di solidi volatili risulta infatti piuttosto basso.

*Tabella 3.43: Caratteristiche del campione di FOS2 utilizzato nei banchi prova aerobici per lo studio del parametro umidità*

		FOS2
Densità apparente	[kg/m <sup>3</sup> ]	450
Porosità	[% v/v]	33
TS	[% p/p]	73.04
UM	[% p/p]	26.96
TVS	[% p/p]	29.21
pH		8.17
GB21	[NI/kg <sub>TVS</sub> ]	101
CIM	[% p/p]	40.77
IRDP	[mgO <sub>2</sub> /kg <sub>TVSh</sub> ]	471
IRDR	[mgO <sub>2</sub> /kg <sub>TVSh</sub> ]	323

Il valore dei parametri misurati in conferimento (Tabella 3.44) confermano sostanzialmente quanto osservato precedentemente; si rilevano infatti basse temperature e flussi emissivi contenuti. In particolare i flussi di CH<sub>4</sub> sono inferiori al limite di rilevabilità strumentale.

*Tabella 3.44: Condizioni di conferimento del campione di FOS2 utilizzato nei banchi prova aerobici per lo studio del parametro umidità*

		FOS1
Temperatura	[°C]	37
Flusso CH <sub>4</sub>	[moliCH <sub>4</sub> /m <sup>2</sup> giorno]	0.03
Flusso CO <sub>2</sub>	[moliCO <sub>2</sub> /m <sup>2</sup> giorno]	5.08
Concentrazione H <sub>2</sub> S	[ppm]	1.16

Analogamente a quanto effettuato nelle precedenti fasi progettuali, nell'allestimento dei banchi prova i cui esiti sono riportati di seguito, sono stati utilizzati campioni di circa 300 kg per il riempimento del volume utile del reattore adiabatico di circa 0.6 m<sup>3</sup>.

Per la simulazione di un evento piovoso, sono stati versati, dopo circa 4 ore dal riempimento del reattore, 12 l di acqua ad intervalli regolari di 2 l ogni mezzora sulla parte superficiale del campione. Tale valore, che simula la condizione di un evento piovoso giornaliero di circa 25 mm, corrisponde al valore medio delle piogge dei giorni piovosi di novembre 2014 e rappresenta un evento meteorico di intensità medio alta.

La scelta del suddetto valore è stata eseguita, sulla base dei dati di pioggia disponibili, a partire dai seguenti criteri:

- sono state calcolate le piogge mensili rilevate dalla stazione meteo c/o l'impianto di che ha ospitato la sperimentazione,
- è stato calcolato il numero dei giorni piovosi su base annuale,
- sono state calcolate le piogge medie giornaliere per ogni mese dividendo la cumulata mensile per i giorni di pioggia nel mese corrispondente,
- è stato selezionato il valore massimo fra le medie giornaliere mensili (risultato essere il mese di novembre con il valore pari a 21 mm).

Come precedentemente detto, l'obiettivo dei banchi prova è stato quello di rilevare, a seguito dell'evento piovoso simulato, l'eventuale riattivazione dei fenomeni di stabilizzazione del materiale, con particolare riferimento agli intervalli di interesse (48 ore). A questo scopo sono stati allestiti due banchi prova in parallelo con materiale proveniente dallo stesso cumulo al fine di effettuare i campionamenti in duplicato per una maggiore attendibilità dei risultati. Di seguito si farà quindi riferimento a due reattori R1 e R2. Nei banchi prova utilizzati è stato inoltre possibile aggiungere una seconda termocoppia a circa 10 cm di profondità, per la misura in continuo della temperatura superficiale. A differenza dei banchi prova di cui sono stati precedentemente discussi i risultati, si decideva di non sottoporre il campione ad insufflaggio, al fine di evidenziare il solo eventuale contributo dovuto alla pioggia.

### 3.2.6.2 Studio della riattivazione dei processi

Confrontando i parametri monitorati nel corso dei test (Figura 3.36), si rileva che i campioni allocati nei due banchi prova hanno un comportamento simile a seguito della simulazione dell'evento piovoso. Per questo nell'analisi complessiva dei risultati, la prova di pioggia può essere considerata come svolta in duplicato. Si ricorda che la bagnatura del campione è stata effettuata dopo circa 4 ore dal riempimento del reattore.

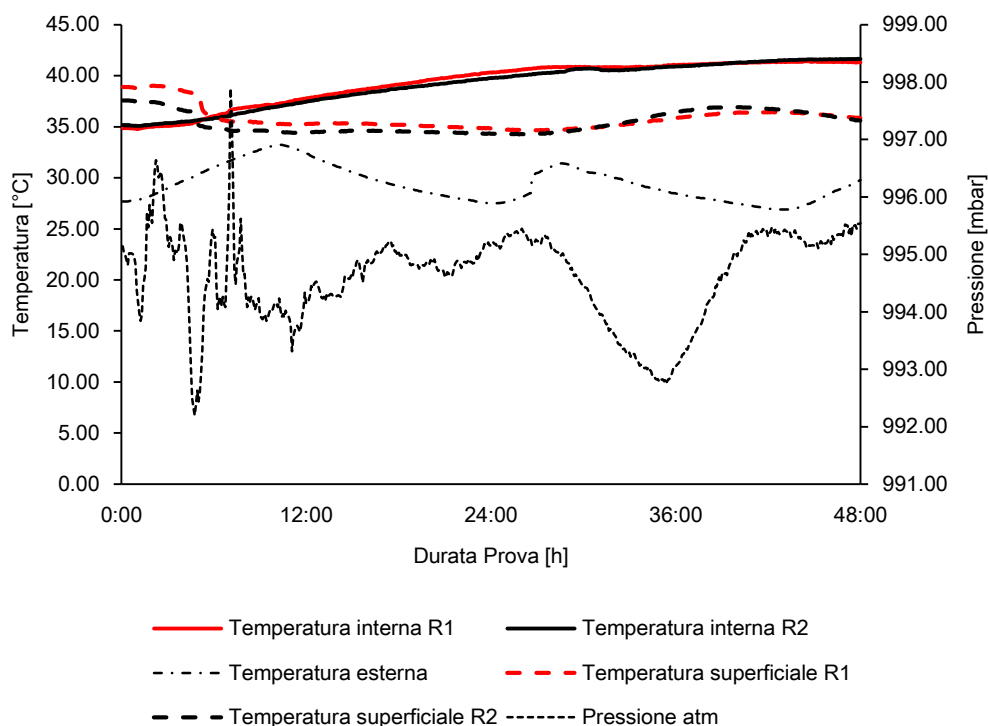


Figura 3.36: Dati rilevati sul banco prova per lo studio del parametro umidità, FOS2

L'andamento dei parametri di processo riportati mostra un abbassamento della temperatura rilevata dalla sonda a 10 cm di profondità ed un graduale aumento (da 35 °C a 41 °C) nella parte centrale del cumulo (temperatura interna). Le temperature si mantengono poi costanti nelle ore successive all'evento piovoso e comprese fra 40 e 41°C con un massimo pari a 41,4°C rilevato dopo 39 ore circa in entrambi i reattori.

Un andamento analogo è osservabile per le temperature misurate con termometro portatile ad immersione sulla superficie del reattore (Tabella 3.45). I dati sono riportati in riferimento al periodo intercorso fra in momento in cui si eseguivano le misure ed il momento in cui si effettuava la bagnatura del campione.

Relativamente ai flussi emessi dal campione di FOS all'interno del reattore 1, successivamente all'evento piovoso, si rileva un incremento dei flussi di  $\text{CO}_2$  da 3.63  $\text{moliCO}_2/\text{m}^2\text{giorno}$ , misurato prima dell'evento piovoso, a 8.95  $\text{moliCO}_2/\text{m}^2\text{giorno}$  dopo 20 ore. In questo banco prova, inoltre, viene rilevato anche un flusso di  $\text{CH}_4$  maggiore al limite di rilevabilità strumentale in corrispondenza della 20esima ora. Le concentrazioni di  $\text{H}_2\text{S}$  risultano invece in diminuzione. I flussi di  $\text{CO}_2$  rilevati nel banco prova 2 hanno lo stesso ordine di grandezza di quelli rilevati nel banco prova gemello ed anche in questo caso si misurano lievi incrementi a seguito dell'evento piovoso simulato. In questo caso i flussi di  $\text{CH}_4$  invece sono sempre inferiori al limite di rilevabilità strumentale, pari a 0.03  $\text{moliCH}_4/\text{m}^2\text{giorno}$ .

Tabella 3.45: Analisi delle emissioni e delle temperature superficiali rilevate durante sul banco prova per lo studio del parametro umidità, FOS2

[h]	Flusso medio		Flusso massimo		H <sub>2</sub> S [ppm]	Temp.Sup. [°C]
	[moliCH <sub>4</sub> /m <sup>2</sup> giorno]	[moliCO <sub>2</sub> /m <sup>2</sup> giorno]	[moliCH <sub>4</sub> /m <sup>2</sup> giorno]	[moliCO <sub>2</sub> /m <sup>2</sup> giorno]		
Reattore 1						
-4	0.03	3.63±0.94	0.03	5.18	1.15	0.03
5	0.03	5.25±1.27	0.03	7.54	0.95	0.05
20	2.21±2.13	8.95±2.28	5.10	11.64	0.66	0.04
28	0.03	8.05±2.27	0.03	10.26	0.94	0.07
Reattore 2						
-4	0.03	3.38±0.87	0.03	4.98	1.17	0.08
5	0.03	5.61±0.58	0.03	6.22	0.96	0.08
20	0.03	10.48±1.14	0.03	12.48	0.68	0.05
28	0.03	9.23±1.35	0.03	10.61	1.26	0.11

In Figura 3.37 si riporta il grafico relativo alle temperature interne al reattore rilevate in tutti i banchi prova realizzati. Si ricorda che, al fine di evidenziare il solo effetto della variazione del contenuto d'acqua del campione, nell'effettuazione delle prove di pioggia non è stato effettuato insufflaggio di gas nel banco prova.

Dal confronto fra l'andamento delle temperature misurate durante le prove di pioggia e quello delle prove di riattivazione precedenti, non emergono evidenze tali da far supporre la riattivazione dei processi di degradazione a seguito dell'evento piovoso simulato. Anche i flussi di CO<sub>2</sub> misurati nel corso delle prove di riattivazione confermano sostanzialmente quanto rilevato per le temperature, in quanto i flussi rilevati durante le prove di riattivazione con evento di pioggia simulato risultano inferiori di almeno un ordine di grandezza a quelli misurati in prova di flussaggio aerobica per il campione di FOS1 (Tabella 3.15).

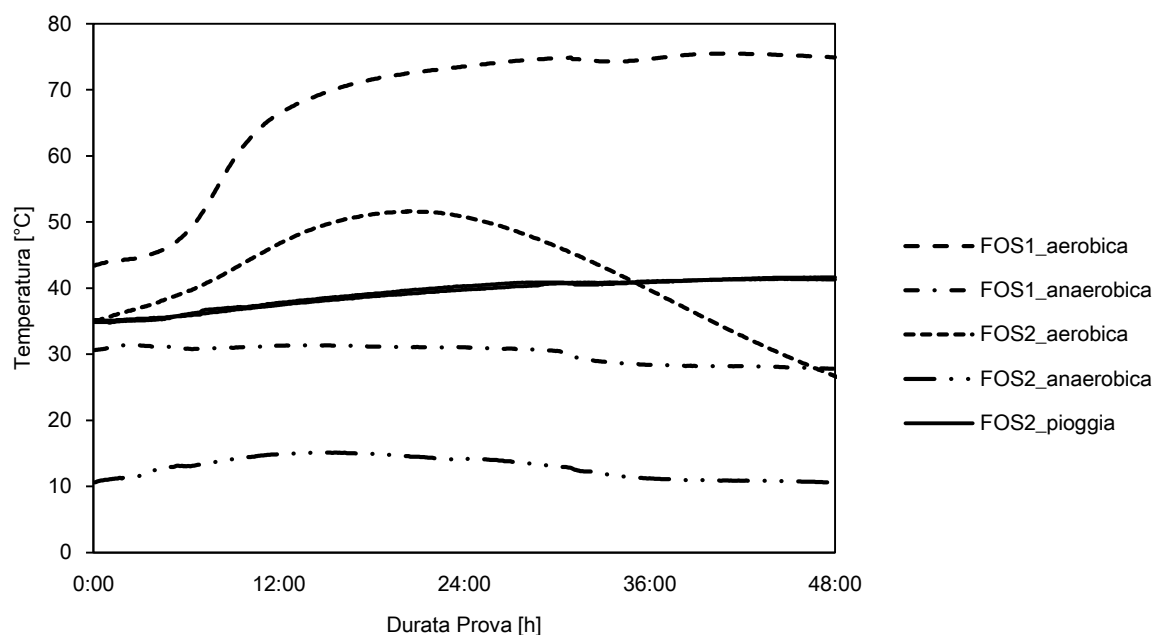


Figura 3.37: Confronto fra le temperature rilevate nei banchi prova (2/2)

### 3.2.6.3 Caratterizzazione dei flussi emessi dai banchi prova

Si riportano di seguito le concentrazioni dei composti odorigeni traccianti rilevati nei flussi emissivi dei due banchi prova. I flussi emessi dai due banchi prova sono stati campionati in quattro momenti: un campione è stato effettuato successivamente al caricamento dei reattori come analisi di bianco e tre campionamenti rispettivamente dopo 8, 23 e 31 ore dall'evento piovoso.

Come risulta dai valori riportati in Tabella 3.46, nei i flussi emessi da entrambi i banchi prova le concentrazioni di acido acetico sono inferiori al limite di rilevabilità strumentale ( $0.055 \text{ mg/m}^3$ ) in ogni campionamento effettuato. Anche l' $\text{H}_2\text{S}$  è assente nelle emissioni prodotte, ad esclusione del flusso emissivo campionato sul reattore 2 dopo 31 ore dalla simulazione dell'evento piovoso, in cui tuttavia è presente in concentrazioni prossime al limite di rilevabilità strumentale ( $0.00244 \text{ mg/m}^3$  su un limite di  $0.0014 \text{ mg/m}^3$ ). L' $\text{NH}_3$  è rilevata nei flussi emessi in concentrazioni decrescenti dopo la simulazione di pioggia, ad eccezione dell'ultimo campionamento in cui si registrano sensibili incrementi. I valori maggiori sono rilevati nelle emissioni prodotte dal campione di FOS utilizzato nel secondo banco prova prima dell'evento piovoso.

*Tabella 3.46: Concentrazioni di acido acetico, ammoniaca e idrogeno solforato, banco prova per lo studio del parametro umidità*

	FOS2 R1				FOS R2			
	Bianco	8h	23h	31h	Bianco	8h	23h	31h
AceticAcid	<RL	<RL2	<RL3	<RL4	<RL	<RL	<RL	<RL
Ammonia	$0.718 \pm 0.041$	$0.1113 \pm 0.0064$	<RL	$0.203 \pm 0.012$	$3.30 \pm 0.19$	$0.268 \pm 0.016$	$0.176 \pm 0.011$	$0.436 \pm 0.025$
HydrogenSulphide	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	$0.00244 \pm 0.00098$

In Tabella 3.47 si riportano i valori delle concentrazioni dei composti ossigenati (alcoli, aldeidi e chetoni ed eteri e esteri).

*Tabella 3.47: Concentrazioni dei composti ossigenati, banco prova per lo studio del parametro umidità*

	FOS2 R1				FOS2 R2			
	Bianco	8h	23h	31h	Bianco	8h	23h	31h
Alcohols [ $\mu\text{g/m}^3$ ]								
Methanol	$284.0 \pm 117.6$	$20.7 \pm 8.6$	$16.2 \pm 6.7$	$13.9 \pm 5.8$	$51.5 \pm 21.3$	$14.1 \pm 5.8$	$27.1 \pm 11.3$	$7.2 \pm 3.0$
Ethanol	$8.6 \pm 1.5$	$10.5 \pm 1.8$	<RL	<RL	$71.6 \pm 12.5$	$13.5 \pm 2.4$	$13.6 \pm 2.4$	<RL
Isopropyl-alcohol	$3.8 \pm 0.2$	$3.2 \pm 0.2$	<RL	<RL	$12.9 \pm 0.7$	$4.2 \pm 0.3$	<RL	<RL
n-Propylalcohol	<RL	<RL	0.0	0.0	<RL	0.0	0.0	0.0
n-Butanol	<RL	$16.3 \pm 6.8$	$3.0 \pm 1.3$	0.0	$35.4 \pm 14.7$	$9.3 \pm 3.9$	0.0	0.0
Isobutanol	<RL	<RL	0.0	0.0	<RL	0.0	0.0	0.0
Aldehydes and Ketones [ $\mu\text{g/m}^3$ ]								
Acetone	$99.3 \pm 17.2$	$83.2 \pm 14.4$	$31.1 \pm 5.4$	$21.2 \pm 3.7$	$168.4 \pm 29.3$	$113.6 \pm 19.7$	$38.6 \pm 6.7$	$10.6 \pm 1.9$
Acetaldehyde	$260.0 \pm 107.6$	$219.0 \pm 90.7$	0.0	0.0	$309.0 \pm 127.9$	$217.0 \pm 89.8$	0.0	0.0
Acrolein	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL
Methylethyl-ketone	$18.7 \pm 3.3$	$8.1 \pm 1.5$	$5.8 \pm 1.0$	$2.6 \pm 0.5$	$36.1 \pm 6.3$	$16.7 \pm 2.9$	$13.1 \pm 2.3$	$4.8 \pm 0.9$
Methylisobutyl- ketone	$4.9 \pm 0.9$	<RL	<RL	<RL	$6.4 \pm 1.2$	$6.1 \pm 1.1$	<RL	<RL
Ether and Esters [ $\mu\text{g/m}^3$ ]								
Methyltert-butylether	$45.0 \pm 8.2$	$10.4 \pm 1.9$	$14.1 \pm 2.6$	<RL	$165.2 \pm 29.8$	$39.0 \pm 7.0$	$22.7 \pm 4.1$	$9.0 \pm 1.7$
Methylacetate	<RL	<RL	0.0	0.0	<RL	0.0	0.0	0.0
Ethylacetate	$7.9 \pm 1.4$	<RL	<RL	<RL	$20.7 \pm 3.6$	$4.9 \pm 0.9$	$4.5 \pm 0.8$	<RL
Vinylacetate	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL
Propylacetate	<RL	<RL	0.0	0.0	<RL	0.0	0.0	0.0
Butylacetate	$22.6 \pm 9.4$	<RL	0.0	0.0	<RL	$30.6 \pm 12.7$	0.0	0.0
Isobutylacetate	<RL	<RL	0.0	0.0	<RL	$11.8 \pm 4.9$	0.0	0.0

Fra i composti ossigenati, i composti appartenenti al il gruppo degli alcoli sono presenti nelle emissioni prodotte in concentrazioni contenute. L'andamento e la presenza dei vari composti è del tutto simile fra i due banchi prova, anche se i traccianti rilevati nei campioni di bianco effettuati prima dell'evento piovoso sono sensibilmente diverse. Le concentrazioni dei composti appartenenti al gruppo degli aldeidi sono di poco maggiori nelle emissioni prodotte dal campione utilizzato nel reattore 2 prima dell'evento piovoso (in particolare acetaldeide e acetone), ma per entrambe le prove, nelle emissioni prodotte le concentrazioni diminuiscono dopo l'evento piovoso. Fra i composti ossigenati appartenenti al gruppo degli eteri il metil-ter-butiletere è il composto rilevato nelle maggiori concentrazioni nei campioni analizzati. Analogamente agli altri composti presenti nelle emissioni prodotte dai campioni di FOS prima dell'evento piovoso, la sua concentrazione diminuisce a seguito della pioggia.

In Tabella 3.48 si riportano le concentrazioni di idrocarburi rilevati nelle emissioni campionate sui due banchi prova con riferimento alla componente alifatica e aromatica.

*Tabella 3.48: Concentrazioni dei composti idrocarburici, banco prova per lo studio del parametro umidità*

	FOS2 R1				FOS2 R2			
Aliphatic hydrocarbons [µg/m³]	Bianco	8h	23h	31h	Bianco	8h	23h	31h
1-Butene	<RL	<RL	0.0	0.0	<RL	0.0	0.0	0.0
1.3-Butadiene	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL
Isoprene	8.6±3.6	<RL	0.0	0.0	5.8±2.4	0.0	0.0	0.0
n-Pentane	207.5±38.7	282.4±52.7	15.5±2.9	142.0±26.5	244.2±45.6	328.0±61.2	155.4±29.0	31.6±5.9
Methyl pentane Isomer	114.0±47.2	48.9±20.2	4.3±1.8	6.2±2.6	403.0±166.8	90.0±37.3	0.0	3.2±1.4
n-Hexane	29.3±5.3	11.4±2.1	3.7±0.7	13.2±2.4	42.7±7.7	12.9±2.3	13.9±2.5	8.5±1.6
Cyclohexane	31.1±5.8	11.8±2.2	5.3±1.0	7.1±1.3	43.1±8.0	18.0±3.4	8.8±1.7	8.3±1.6
Isooctane	8.4±1.5	<RL	<RL	<RL	20.4±3.7	<RL	<RL	<RL
4-vinylcyclohexene	<RL	<RL	0.0	0.0	<RL	0.0	0.0	0.0
Aromatic hydrocarbons [µg/m³]	Bianco	8h	23h	31h	Bianco	8h	23h	31h
Benzene	23.6±4.1	12.0±2.1	4.7±0.9	5.0±0.9	46.1±8.0	21.1±3.7	8.1±1.4	15.7±2.8
Toluene	277.9±50.1	24.2±4.4	55.3±10.0	9.3±1.7	469.8±84.7	52.6±9.5	67.6±12.2	11.8±2.1
Etilbenzene	110.6±20.0	7.2±1.3	30.1±5.5	<RL	217.1±39.1	10.4±1.9	36.0±6.5	<RL
(m+p)Xylene	471.9±87.6	35.0±6.5	122.5±22.8	<RL	884.3±164.2	41.0±7.7	141.7±26.3	11.3±2.1
m-Xylene	236.0±43.9	17.5±3.3	61.3±11.5	<3.6	442.2±82.2	20.5±3.8	70.9±13.2	5.7±1.1
p-Xylene	236.0±43.9	17.5±3.3	61.3±11.5	<3.6	442.2±82.2	20.5±3.8	70.9±13.2	5.7±1.1
Xylene	661±94	46.6±6.9	177±25	<3.7	1249±178	59.2±8.3	204±29	15.73±2.26
o-Xylene	189±35	11.6±2.2	54±10	<RL	365±68	18.2±3.4	62±12	4.43±0.83
Styrene	47.5±8.6	<RL	4.1±0.8	<RL	45.8±8.3	3.6±0.7	5.2±1.0	<RL
Isopropyl-benzene	15.5±2.9	<RL	4.6±0.9	<RL	34.9±6.5	<RL	5.4±1.0	<RL
n-propyl-benzene	58.0±10.8	<RL	18.5±3.5	<RL	110.4±20.6	7.8±1.5	19.9±3.7	<RL
1.3.5-Trimethylbenzene	68.0±12.7	5.4±1.0	20.9±3.9	<RL	126.1±23.5	11.0±2.1	22.1±4.1	<RL
1.2.4 Trimethyl-benzene	284.4±53.0	20.7±3.9	82.3±15.4	4.7±0.9	524.4±97.8	48.7±9.1	91.1±17.0	9.2±1.7
1.2.3Trimethyl-benzene	301.0±124.6	32.7±13.5	27.5±11.4	2.4±1.0	512.0±212.0	73.0±30.2	30.4±12.6	4.8±2.0
n-Butylbenzene	71.0±29.4	9.4±3.9	0.0	0.0	88.0±36.4	19.1±7.9	0.0	0.0
sec-Butyl-benzene	<RL	<RL	0.0	0.0	<RL	6.4±2.7	0.0	0.0
ter-Butyl-benzene	<RL	<RL	0.0	0.0	<RL	0.0	0.0	0.0
Naphthalene	184.0±76.2	65.0±26.9	18.0±7.5	0.0	242.0±100.2	111.0±46.0	0.0	15.5±6.4



I composti alifatici presenti nelle maggior concentrazioni nei campioni di bianco sono gli isomeri del metilpentano ed il pentano. Nei flussi emessi dai campioni di FOS successivamente alla bagnatura le concentrazioni della maggior parte di questi idrocarburi diminuiscono, ad eccezione dell'n-pentano che è presente in concentrazioni significative anche dopo 31 ore dall'evento piovoso. Fra i composti aromatici presenti nei flussi emessi due isomeri di trimetilbenzene, l'etilbenzene, il toluene e gli xileni sono gli analiti caratterizzati dalle maggiori concentrazioni. Osservando quanto rilevato nei flussi emissivi campionati nelle ore successive alla bagnatura dei campioni di FOS, in entrambe i banchi prova si nota una progressiva diminuzione delle concentrazioni di questi composti.

Le concentrazioni rilevate nei flussi emessi dai campioni di FOS sono confrontabili fra i due banchi prova realizzati, e per entrambe diminuiscono a seguito dell'evento piovoso. In tutte le emissioni prodotte il limonene è il composto terpenico maggiormente presente.

Tabella 3.49: Concentrazioni di terpeni, banco prova per lo studio del parametro umidità

Terpenes [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	FOS2 R1				FOS2 R2			
	Bianco	8h	23h	31h	Bianco	8h	23h	31h
alpha-Pinene(+)	16.9 $\pm$ 7.0	<RL	0.0	0.0	24.2 $\pm$ 10.0	3.0 $\pm$ 1.3	0.0	1.6 $\pm$ 0.7
beta-Pinene(+)	27.1 $\pm$ 11.2	<RL	0.0	0.0	6.3 $\pm$ 2.6	3.0 $\pm$ 1.3	0.0	0.9 $\pm$ 0.5
Limonene	91.0 $\pm$ 37.7	49.1 $\pm$ 20.3	4.9 $\pm$ 2.1	3.6 $\pm$ 1.5	53.3 $\pm$ 22.1	46.5 $\pm$ 19.3	8.7 $\pm$ 3.6	4.4 $\pm$ 1.9

Analogamente a quanto osservato per gli altri banchi prova, nelle emissioni prodotte dai campioni di FOS la maggior parte dei composti organoalogenati ed i freon sono presenti in concentrazioni minori del limite di rilevabilità strumentale. Solo il clorometano è stato rilevato in concentrazioni apprezzabili in tutti i campioni analizzati (Tabella 3.50). Si riporta che le concentrazioni di alometani sono inferiori al limite di rilevabilità strumentale in ogni campione analizzato (dato non mostrato). Fra i composti del freon nelle emissioni prodotte dai campioni prima e dopo 8 ore dall'evento piovoso si rilevano concentrazioni significative, comunque inferiori a 20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , di triclorofluorometano e diclorofluorometano.

Tabella 3.50: Concentrazioni dei composti organoalogenati, banco prova per lo studio del parametro umidità

Organic Halogen Compounds [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	FOS2 R1				FOS2 R2			
	Bianco	8h	23h	31h	Bianco	8h	23h	31h
Chloromethane	37.0 $\pm$ 6.9	121.9 $\pm$ 22.7	32.1 $\pm$ 6.0	23.5 $\pm$ 4.4	133.4 $\pm$ 24.9	158.9 $\pm$ 29.7	9.0 $\pm$ 1.7	43.8 $\pm$ 8.2
Vinyl Chloride	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL
1.1Dichloroethene	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL
cis-1.2-Dichloroethene	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL
trans-1.2-Dichloroethene	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL
Dichloromethane	8.6 $\pm$ 0.5	10.7 $\pm$ 0.6	<RL	4.3 $\pm$ 0.3	10.8 $\pm$ 0.6	7.0 $\pm$ 0.4	3.5 $\pm$ 0.2	8.6 $\pm$ 0.5
1.1-Dichloroethane	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL
1.2-Dichloroethane	<RL	3.9 $\pm$ 0.7	<RL	<RL	8.2 $\pm$ 1.4	9.3 $\pm$ 1.6	<RL	6.6 $\pm$ 1.1
1.1.1-Trichloroethane	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL
1.1.2-Trichloroethane	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL
Trichloroethylene	7.6 $\pm$ 1.4	9.2 $\pm$ 1.8	<RL	<RL	8.5 $\pm$ 1.6	11.8 $\pm$ 2.2	<RL	<RL
1.2-Dichloropropene	<RL	<RL	<RL	<RL	9.4 $\pm$ 1.7	<RL	<RL	<RL
cis-1.3-Dichloropropene	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL
Trans-1.3-Dichloropropene	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL
Tetrachloro ethylene	28.6 $\pm$ 5.2	<RL	<RL	<RL	32.9 $\pm$ 6.0	<RL	<RL	<RL

Organic Halogen Compounds [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	FOS2 R1				FOS2 R2			
	Bianco	8h	23h	31h	Bianco	8h	23h	31h
1.1.2.2-Tetrachloroethane	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL
1.1.2.2-Tetrachloroethane	<RL	<RL	0.0	0.0	<RL	0.0	0.0	0.0
1.2.3-Trichloropropane	<RL	<RL	0.0	0.0	<RL	0.0	0.0	0.0
Chlorobenzene	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL
1.2-Dichlorobenzene	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL
1.4-Dichlorobenzene	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL
1.2.4-Trichlorobenzene	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL
1.2.3-Trichlorobenzene	<RL	<RL	0.0	0.0	<RL	0.0	0.0	0.0
Freon [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	Bianco	8h	23h	31h	Bianco	8h	23h	31h
Chlorodifluoro methane	<RL	<RL	0.0	0.0	<RL	0.0	0.0	0.0
Dichlorodifluoromethane	11.3 $\pm$ 2.0	17.2 $\pm$ 3.0	<RL	<RL	18.1 $\pm$ 3.2	16.1 $\pm$ 2.8	<RL	<RL
Trichlorodifluoro methane	5.2 $\pm$ 1.0	12.5 $\pm$ 2.3	<RL	<RL	14.7 $\pm$ 2.8	11.9 $\pm$ 2.3	<RL	4.7 $\pm$ 0.9

Come rilevato per le emissioni analizzate nelle precedenti prove, il dimetilsolfuro e fra i composti solforati l'analita presente in concentrazioni significative in tutti i campioni analizzati nel corso di questi banchi prova (Tabella 3.51). Si sottolinea tuttavia che le concentrazioni emesse in questi banchi prova sono di ordini di grandezza minori rispetto a quelle rilevate precedentemente. La presenza di questo composto risulta massima per entrambe i banchi prova nelle emissioni prodotte ad 8 ore dall'evento piovoso.

*Tabella 3.51: Concentrazioni dei composti solforati, banco prova per lo studio del parametro umidità*

Sulphur Compounds [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	FOS2 R1				FOS2 R2			
	Bianco	8h	23h	31h	Bianco	8h	23h	31h
Methylmercaptan	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL
Ethylmercaptan	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL
Propylmercaptan	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL
N-Butylmercaptan	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL
Carbon Disulphide	4.4 $\pm$ 0.8	5.1 $\pm$ 1.0	<RL	4.4 $\pm$ 0.9	10.2 $\pm$ 1.9	7.0 $\pm$ 1.4	<RL	<RL
Dimethylsulphide	56.9 $\pm$ 22.3	136.3 $\pm$ 53.5	22.2 $\pm$ 8.7	40.0 $\pm$ 15.7	167.3 $\pm$ 65.6	251.9 $\pm$ 98.8	35.3 $\pm$ 13.9	113.2 $\pm$ 44.4
Diethylsulphide	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL
Tetrahydrothiophene	<RL	<RL	0.0	0.0	<RL	0.0	0.0	0.0
Thiophene	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL	<RL

Come elemento di confronto, si riportano in Tabella 3.52 i valori delle concentrazioni dei composti individuati come traccianti misurati in tutte le emissioni che sono state campionate ed analizzate nel corso delle attività progettuali. Relativamente alle ultime prove effettuate il valore riportato in tabella fa riferimento alla media delle concentrazioni rilevate nei due banchi prova, poiché, la sostanziale corrispondenza fra gli andamenti dei parametri di processo e delle concentrazioni dei composti, ci consentono di considerare l'analisi come svolta in duplicato. In tabella si indicano inoltre per ogni tracciante la concentrazione corrispondente alla soglia di percezione olfattiva inferiore, scelta come riferimento in via cautelativa.

Tabella 3.52: Confronto fra le sostanze osmogene emesse dai banchi prova

ID campione	Banco prova	Acido acetico [mg/m <sup>3</sup> ]	NH <sub>3</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	H <sub>2</sub> S [mg/m <sup>3</sup> ]	Acetone [µg/m <sup>3</sup> ]	Xileni [µg/m <sup>3</sup> ]	Toluene [µg/m <sup>3</sup> ]	Dimetilsolfuro [µg/m <sup>3</sup> ]	Limonene [µg/m <sup>3</sup> ]	Alfa-pinene [µg/m <sup>3</sup> ]
FOS1a	bianco	3.44	2.1	1.02	7595	904	1468	9218	27608	6551
	aerobico	2.93	0.2	0.2	14689	302	486	125	13992	848
FOS2a	bianco	0.9	< 0.2	0.22	3720	2253	2678	1068	12558	4565
	aerobico	< 0,08	4.6	< 0.1	77	<15	<15	<15	1826	128
FOS1b	bianco	11.24	0.4	0.53	15693	1609	1562	3553	35247	9521
	anaerobico	0.26	0.2	0.17	9043	32	85	278	904	114
FOS2b	bianco	1.05	< 0.2	0.46	5446	2463	4220	1402	11275	5254
	anaerobico	< 0.08	2.3	0.09	193	<15	182	951	2148	152
FC6		0.36	0.4	0.36	8283.1	26	10642.5	46575.2	1005.1	148.9
Biogas		0.11	0.4	0.13	1039.6	9307	5988.6	1038.4	18951.9	8010.2
FOS2 pioggia	bianco	< 0.055	2.009	< 0.0014	133.85	955	373.85	112.1	72.15	20.55
	8h	< 0.055	0.18965	< 0.0014	98.4	52.9	38.4	194.1	47.8	3
	23h	< 0.055	0.129	< 0.0014	34.85	190.5	61.45	28.75	6.8	0.45
	31h	< 0.055	0.3195	0.0019	15.9	9.715	10.55	76.6	4	1.025
Soglia olfattiva Inferiore		2.5	0.0266	0.0007	47476	348	8020	2.5	200	109

Le concentrazioni rilevate nelle emissioni campionate nei banchi prova effettuati per lo studio della riattivazione dei processi di degradazione con variazione del parametro umidità sono complessivamente minori rispetto a quelle rilevate nelle precedenti prove. In particolare le concentrazioni di acido acetico sono inferiori al limite di rilevabilità strumentale in tutte le emissioni prodotte da quest'ultimo banco prova. Un analogo risultato è riportato per le concentrazioni di H<sub>2</sub>S, anche per questo composto infatti la concentrazione è inferiore al limite di rilevabilità strumentale in tutti i campionamenti effettuati nelle prove di pioggia. La concentrazione rilevata è inoltre inferiore alla soglia olfattiva superiore mentre, data la particolare sensibilità dell'apparato olfattivo a questo composto, le concentrazioni corrispondenti al limite di rilevabilità strumentale raggiungibile con le tecniche analitiche utilizzate e comunque superiore alla soglia olfattiva inferiore.

Concentrazioni significative di NH<sub>3</sub> sono rilevate nei flussi emessi dai campioni di FOS prima dell'evento piovoso, analogamente a quanto per il campione di FOS2 utilizzato nel banco prova in condizioni anaerobiche. Le concentrazioni di questo composto, analogamente a quanto osservato anche per i precedenti campioni, risultano inoltre sempre maggiori alla soglia olfattiva.

Le concentrazioni di acetone nelle emissioni prodotte dal campione di FOS 2 nelle prove di pioggia sono minori di quelle precedentemente rilevate e si osserva una loro progressiva diminuzione a seguito dell'evento piovoso. In tutti i campioni effettuati in questo banco prova le concentrazioni rilevate sono inferiori alla soglia olfattiva inferiore.

I composti idrocarburi sono presenti nelle emissioni analizzate nell'ambito delle prove di pioggia in concentrazioni significativamente più basse rispetto a quelle misurate nelle emissioni prodotte negli altri banchi prova. Contrariamente quanto rilevato nelle emissioni prima dell'inizio della prova, le concentrazioni

degli xileni, composti indicatori di condizioni anaerobiche, si sono mantenute inferiori alla soglia olfattiva di questo composto nel corso della prova di pioggia. Le concentrazioni di toluene rilevate nei flussi emessi ad inizio test dal banco prova sono confrontabili a quelle misurate nei precedenti test di bianco per i campioni FOS2. Anche in questo caso le concentrazioni sono inferiori alla soglia di percezione olfattiva e diminuiscono complessivamente nel corso delle prove di pioggia tranne un lieve incremento rilevato alla 23esima ora.

Analogamente ai risultati dei precedenti campionamenti, le concentrazioni di dimetilsolfuro, unico composto solforato presente nelle emissioni analizzate, durante le prove di pioggia risultano sempre maggiori alla soglia olfattiva inferiore e superiore. Nelle emissioni prodotte dal campione utilizzato nelle prove di pioggia sono fra le più basse rispetto a quelle rilevate nelle emissioni analizzate, sia nel campione bianco che in quelli effettuati nelle ore successive all'evento piovoso.

Contrariamente a quanto osservato per i precedenti banchi prova, le concentrazioni dei composti terpenici rilevati nei flussi emessi durante le prove di pioggia sono inferiori alla relativa soglia olfattiva. La concentrazione di alfa-pinene e limonene nelle emissioni prodotte in questi banchi prova sono fino a tre ordini di grandezza più basse di quelle rilevate precedentemente. La loro concentrazione inoltre diminuisce nelle ore successive all'evento piovoso simulato.

### 3.3 Conclusioni

In questo capitolo sono stati presentati i risultati delle attività di ricerca finalizzate ad approfondire i processi che si possono verificare nell'area di conferimento degli impianti di discarica e che possono causare emissioni significative di sostanze odorigene. L'obiettivo ultimo delle attività sperimentali è stato quindi quello di identificare se la principale causa dell'emissione di gas con impatto sgradevole siano le effettive caratteristiche organolettiche del rifiuto conferito o la produzione di gas dovuta ai fenomeni di degradazione della sostanza organica stessa ivi contenuta.

Per rispondere a questa domanda sono state svolte numerose indagini che hanno previsto la valutazione delle caratteristiche e lo studio della capacità degradativa di flussi di rifiuti potenzialmente odorigeni (FOS ed fanghi prodotti da impianti di depurazioni delle acque reflue urbane ed industriali).

Dai risultati delle campagne di misura dei flussi emessi in vasca di coltivazione, finalizzate alla determinazione dei flussi emissivi che si verificano durante le attività di conferimento, si osserva una forte variabilità dei valori misurati, con conseguente difficoltà di interpretazione dei dati rilevati in campo, in particolare rispetto alla ricerca di una correlazione fra i flussi emissivi rilevati in vasca di coltivazione ed il conferimento di rifiuti ad alto carico odorigeno. Nel complesso i risultati permettono di ipotizzare che l'unico parametro forzante del sistema sia la pressione atmosferica presente.

Sulla base degli esiti dei test di metanazione realizzati per la valutazione dei gas prodotti dai rifiuti indagati in condizioni anaerobiche controllate (emissioni potenziali), si osserva che il maggiore contributo di produzione di gas sul breve periodo (8 ore) è rilevato nei campioni di FOS1, compreso fra 2.6-3.7 Nm<sup>3</sup>/t; per gli altri campioni infatti si rilevano produzioni di biogas minori del 50% - 60%. Inoltre, durante i test di metanazione, per il campione di fanghi industriali (FI) si osserva un effetto inibente la flora batterica inoculante, con conseguente compromissione della metanogenesi.

Dallo studio della riattivazione dei processi di degradazione effettuato attraverso l'allestimento di un banco prova dedicato si evidenzia che: per alcuni campioni in condizioni aerobiche si rileva una riattivazione del processo a partire dalle prime 4-6 ore di flussaggio indicato da un aumento della temperatura della biomassa e da un aumento dei flussi emessi. Le temperature della biomassa maggiori sono state raggiunte durante i test dal campione di FOS1, con valori superiori a 70°C, caratteristiche della fase di compostaggio attivo; in condizioni anaerobiche i parametri di processo misurati nelle prime 24-48 ore di prova non indicano una riattivazione dei processi di degradazione che risultano essere più lenti e con tempi di attivazione maggiore agli intervalli di interesse (conferimento). Dato che i campioni utilizzati nei banchi prova aerobici, nei quali è stata rilevata una riattivazione del processo, sono caratterizzati da un contenuto d'acqua maggiore rispetto a quelli misurati nei campioni utilizzati per i banchi prova, è stata ipotizzata la presenza di una relazione fra la capacità degradativa di questi substrati e la quantità di acqua in essi contenuti; per l'approfondimento di questo aspetto sono state allestite ulteriori prove per lo studio della relazione fra la variazione dell'umidità del rifiuto e l'attivazione dei fenomeni di degradazione.

Dalle risultanze delle prove di riattivazione a seguito di un evento meteorico simulato effettuate su due banchi in duplicato, si osserva che la temperatura interna ai reattori durante le prove di pioggia registra un lento incremento da 35°C a 40°C nell'arco delle 24 ore di osservazione. Dal confronto fra l'andamento delle temperature e dei flussi di CO<sub>2</sub> durante le prove di pioggia e quello delle prove di riattivazione precedenti, non emergono evidenze tali da far supporre la riattivazione dei processi di degradazione a seguito dell'evento piovoso simulato.

I risultati delle analisi delle concentrazioni dei traccianti odorigeni nei flussi emessi dai campioni di rifiuto prima e durante lo svolgimento delle prove, mostrano che è presente un numero rilevante di composti in concentrazioni significative nei gas emessi dai campioni di FOS1 e di fanghi civili. In particolare, nelle emissioni prodotte dal campione di FOS1 si rilevano le maggiori concentrazioni di acido acetico, H<sub>2</sub>S, acetone e limonene mentre i valori massimi delle concentrazioni di toluene e dimetilsolfuro caratterizzano i flussi emessi dal campione di fanghi. Nei flussi emessi dal campione di FOS2, in particolare durante il banco prova svolto in condizioni aerobiche, risulta massima la concentrazione di NH<sub>3</sub> mentre, nel campione di gas di scarica, sono presenti le maggiori concentrazioni di xileni ed alfa-pinene. Dalle analisi chimiche dei composti odorigeni presenti nei campionamenti dei flussi emessi all'inizio e dopo 8, 23 e 31 ore dalla bagnatura del campione di FOS nel reattore, emerge che le concentrazioni della maggior parte degli analiti sono inferiori a quanto rilevato nei banchi prova precedenti e che queste diminuiscono successivamente all'evento piovoso simulato indicando una tendenza dilavante dell'acqua nei confronti della maggioranza dei traccianti scelti.

Dai risultati ottenuti si può concludere che l'emissione di gas ad elevato impatto odorigeno che può verificarsi in fase di conferimento è principalmente dovuta a processi di degradazione già attivi nei rifiuti conferiti.

## **CAPITOLO 4 - Riduzione delle emissioni di gas serra dagli impianti di discarica mediante sistemi di abbattimento innovativi**

---

Gli studi presentati nei precedenti capitoli hanno sostanzialmente messo in luce che gli impianti di discarica possono essere considerati sorgenti emissive significative sia di gas serra che di sostanze a forte impatto olfattivo. Come osservato nel capitolo introduttivo, il sistema di estrazione del biogas ed il sistema di copertura delle discarica attraverso coperture definitive, provvisorie e giornaliere, sono le metodologie utilizzate per il controllo delle emissioni (IPCC, 2007). I sistemi convenzionali per l'abbattimento degli impatti derivanti dalle emissioni dei gas di discarica sono la combustione del biogas estratto in torcia o la combustione in motori a combustione interna per il recupero energetico (Lombardi et al., 2006). Tuttavia è dimostrato come, con il tempo, la naturale diminuzione della produzione del biogas dalla discarica e la riduzione delle concentrazioni di metano in esso presente rende di fatto queste tecnologie tecnicamente ed economicamente non utilizzabili (Felske et al., 2005). In questo senso, i sistemi di biofiltrazione, oggetto di quest'ultimo capitolo, possono essere considerati come sistemi di trattamento efficaci nella gestione dei gas di discarica sia per l'ossidazione delle emissioni fuggitive con basso potere calorifico (Gebert et al., 2011), sia per la mitigazione dei composti odorigeni (Capanema et al., 2014).

Di seguito si riportano i risultati delle attività sperimentali svolte presso una discarica toscana che hanno previsto l'installazione di coperture pilota in corrispondenza dell'area di coltivazione dell'impianto, ovvero dove si rilevano i flussi emissivi più significativi. Le performance del sistema pilota nel breve e nel lungo periodo, che sono state successivamente valutate anche in specifici test a scala di laboratorio (test in colonna), sono state utilizzate per il dimensionamento di altri due sistemi di biofiltrazione che verranno realizzati nell'ambito di un nuovo progetto dimostrativo il cui inizio è previsto per gennaio 2016 (Progetto LIFE RE Mida).

## 4.1 Materiale e metodi

### 4.1.1 Descrizione del sito di discarica

Le attività sperimentali che verranno di seguito descritte sono state svolte nell'ambito del progetto RECORE (Sperimentazione in merito alla Riduzione delle Emissioni di gas serra in discarica mediante COerture REattive) condotto dal DIEF in collaborazione con l'ente gestore di un impianto di discarica toscano. L'impianto che ha ospitato la sperimentazione è una discarica per rifiuti urbani e speciali non pericolosi, operativo dal 2006, in cui ad oggi sono state conferite una media di circa 262530 tonnellate all'anno. La capacità di smaltimento prevista è pari a 5.2 milioni di m<sup>3</sup> per un totale di 11 celle di coltivazione, con una superficie complessiva di 190,000 m<sup>2</sup>.

Il sistema di estrazione del biogas presente in impianto è composto da 126 pozzi verticali, trivellati su ogni modulo al termine dei conferimenti, 52 dreni orizzontali e 33 pozzi di raccolta del percolato duali. Il biogas estratto viene avviato a recupero energetico attraverso 15 sottostazioni di regolazione. La piattaforma di recupero energetico è formata da 6 MCI in assetto cogenerativo con una potenzialità di 4.6 MW. Oltre a due torce di emergenza, è presente una torcia per la combustione del gas povero, estratto dai moduli più vecchi dell'impianto caratterizzati da un basso tenore di metano, ed una torcia mobile utilizzata per il trattamento termico dei gas estratti in area di coltivazione in cui si rilevano elevate concentrazioni di O<sub>2</sub> e di composti in traccia che potrebbero danneggiare i motori.



*Figura 4.1: Inquadramento dell'impianto di discarica che ha ospitato il Progetto RECORE, immagine satellitare Google Earth 30/08/2014*



### 4.1.2 Le bio-coperture pilota

L'impianto pilota è stato costruito in area di coltivazione dell'impianto, ovvero dove si rilevano i maggiori flussi emissivi non controllati. In queste aree, solo momentaneamente non utilizzate ed in corrispondenza delle quali verranno ripresi i conferimenti, sono presenti infatti coperture di tipo provvisorio e risultano spesso assenti i dispositivi di estrazione del biogas.

Il sistema di bio-coperture sperimentali installato consiste in quattro sotto unità realizzate in materiali differenti al fine di valutare le relative proprietà biofiltranti. La costruzione delle bio-coperture ha previsto la rimozione di circa 35 cm di copertura provvisoria al fine di favorire l'ingresso del biogas all'interno del sistema sperimentale.



*Figura 4.2: Immagine dell'area di conferimento e dell'impianto di bio-coperture pilota*

Ogni sotto-unità copre un'area quadrata di circa 25 m<sup>2</sup> delimitata da un argine in argilla. Ciascuna bio-copertura è formata da uno strato di materiale filtrante con spessore di circa 70 cm sovrapposto ad uno strato di materiale spesso circa 10 cm realizzato in materiale drenante (ghiaia), per assicurare la corretta distribuzione del biogas sulla superficie dello strato biofiltrante. Le bio-coperture, quindi, sono direttamente in contatto, tramite uno strato drenante, con i sottostanti rifiuti.

I materiali biofiltranti che sono stati valutati sono: compost ottenuto dalla frazione organica dei rifiuti da raccolta differenziata prodotto da circa un anno utilizzato per la realizzazione della copertura che sarà di seguito indicata con C, la FOS sulla copertura F, un substrato ottenuto dalla miscelazione di questi due materiali con un rapporto volumetrico 1:1 (copertura FC), e sabbia utilizzata come materiale inerte in una copertura di controllo (S). Come suggerito da Jugnia et al. (2008), il compost e la FOS utilizzati nelle coperture sono stati miscelati con sabbia quale materiale strutturante in un rapporto volumetrico di 5:1. Tutti i materiali sono stati facilmente reperiti presso l'impianto dato che vicino alla discarica è presente un impianto di stabilizzazione di trattamento meccanico-biologico dei RSU e di compostaggio della frazione

organica da raccolta differenziata. In Tabella 1.1 si riportano le caratteristiche principali dei materiali utilizzati.

Per la determinazione delle efficienze di ossidazione del sistema pilota, che verrà descritto in seguito, durante la costruzione delle coperture, è stato realizzato un sistema di sonde per la misura delle concentrazioni presenti nei gas interstiziali a differenti profondità. Il sistema è formato da 27 sonde per ogni copertura (copicavi in plastica con diametro interno di 80 mm) installate nel materiale filtrante a 7 differenti profondità (15, 25, 35, 45, 55, 65, 75 cm di profondità). Le sonde sono state installate su tre file parallele di campionamento in modo tale che le misure ottenute fossero di fatto in triplicato. Al fine di caratterizzare le emissioni nelle zone non coperte dalle coperture, al lato di ogni sotto-unità filtrante venivano installate quattro sonde (a 25 e 35 cm di profondità). In si riportano i dettagli costruttivi delle bio-coperture e del sistema per il campionamento dei gas realizzati.

Tabella 4.1: Caratteristiche dei materiali biofiltranti utilizzati per la realizzazione del sistema di bio-coperture pilota

	Compost	FOS
TVS [% p/ps]	27.4	23.3
pH	7.1	7.6
IRDR [mgO <sub>2</sub> /kg <sub>TVSh</sub> ]	373	427

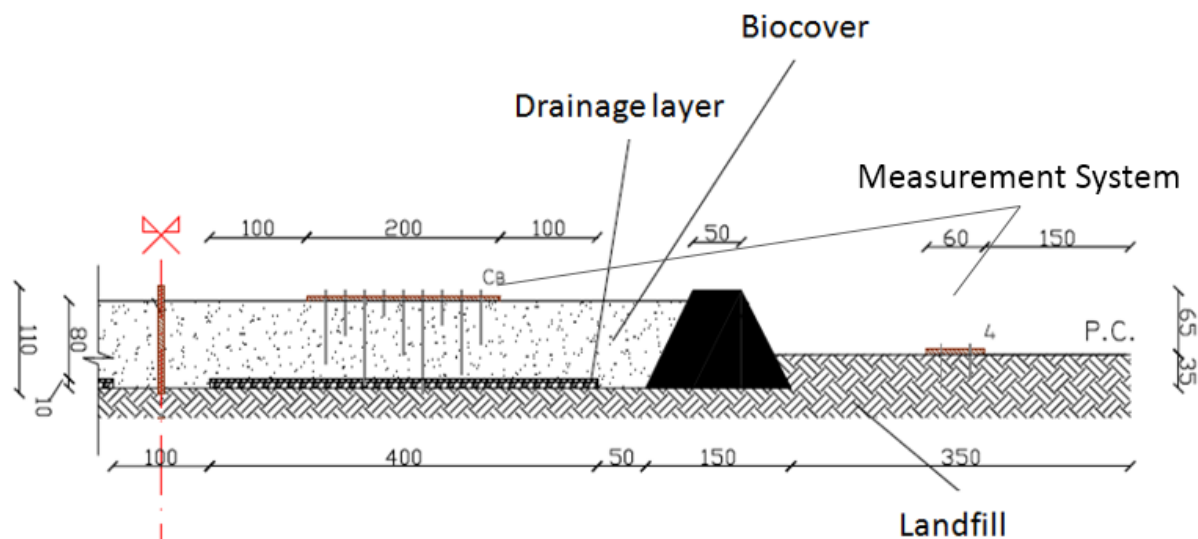


Figura 4.3: Sezione dell'impianto pilota



*Figura 4.4: Immagini fasi costruttive dell'impianto pilota*

### 4.1.3 Test in colonna

Al fine di valutare le efficienze dei materiali utilizzati nelle coperture pilota con un flusso noto di biogas in ingresso, sono stati effettuati alcuni test a scala di laboratorio in un reattore a colonna.

Il reattore è stato costruito a partire da un tubo in HDPE dello spessore di 16 mm, un diametro esterno di 250 mm e una lunghezza di circa 1,700 mm ed uno spessore di 16 mm. Il reattore è stato riempito con uno strato di circa 35 cm di materiale inerte come strato di distribuzione del gas alimentato alla colonna, sopra il quale è stato posizionato il campione del materiale biofiltrante sottoposto al test. Il reattore è alimentato dal basso con gas sintetico umidificato. Per la regolazione del gas in ingresso viene utilizzato un flussimetro ad area variabile mentre sulla parte superiore della colonna è stata posizionata una ventola per garantire l'ingresso dell'ossigeno all'interno della colonna. Lungo la verticale sono state posizionate 11 sonde per il campionamento dei gas interstiziali ad intervalli di 10 cm dal centro della massa filtrante.



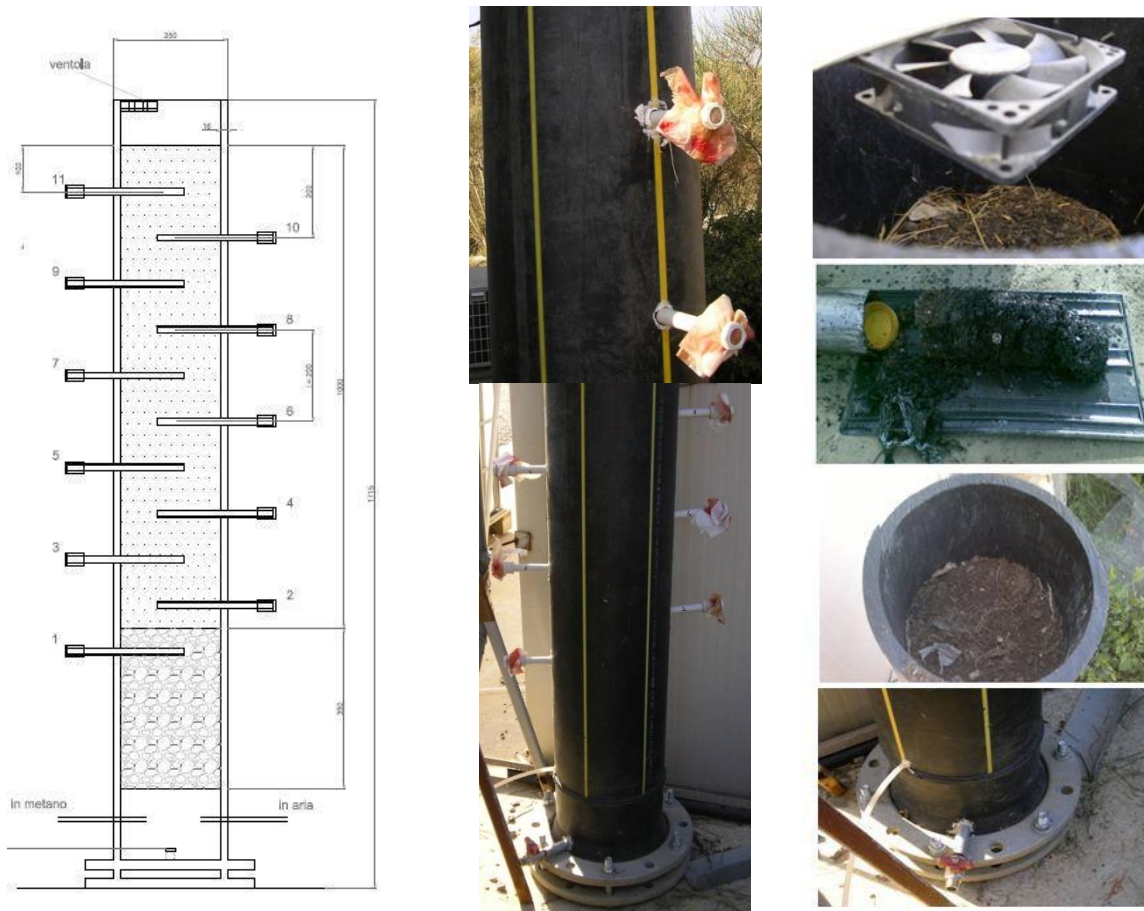


Figura 4.5: Schema funzionale ed Immagini del reattore colonna

I test in colonna, di cui si presentano i risultati, sono stati svolti su un campione estratto dalla copertura FC poiché caratterizzata da efficienze di ossidazione in campo elevate. Per il campione utilizzato nei test sono state rilevate una porosità pari a 36.5% v/v, un pH di 8.1 ed un contenuto d'acqua del 30.4 % p/p.

Su questo campione sono stati effettuati due test di circa 2 settimane ciascuno: un test non-areato alimentando alla colonna metano puro (99% v/v  $\text{CH}_4$ ) ed un test areato, utilizzando un gas composto per il 12% v/v da  $\text{CH}_4$  e per il rimanente 88% v/v da aria. I due test sono stati svolti con alte portate in ingresso con l'obiettivo di valutare le performance del materiale in applicazioni di biofiltrazione attiva: portate di 41 e 206  $\text{g/m}^2\text{d}$  sono state imposte nei test non areati, 82 e 312  $\text{g/m}^2\text{d}$  nella simulazione di un biofiltro areato.

#### 4.1.4 Protocollo di monitoraggio del sistema pilota

Le coperture sono state monitorate in due principali intervalli temporali di sperimentazione: il primo, durante il primo anno dalla costruzione dell'impianto pilota, finalizzato allo studio dell'attività biologica presente nelle bio-coperture, ed un secondo ciclo di misure per la verifica delle performance del sistema nel lungo termine. Il primo monitoraggio (breve periodo) è stato effettuato a partire da agosto a novembre 2013, mentre il secondo monitoraggio (lungo periodo) ha previsto l'esecuzione di quattro campagne di misura realizzate con cadenza bimensile a partire da aprile 2014.

Dato che, come emerge dall'analisi della letteratura scientifica riportata nel capitolo introduttivo del presente lavoro di tesi, questi sistemi sono particolarmente sensibili alle condizioni meteo-ambientali in cui operano, durante le attività di monitoraggio, ed in particolare quelle relative al breve periodo, sono stati rilevati gli andamenti delle condizioni meteorologiche attraverso la centralina meteo presente in impianto. In particolare sono state rilevate in continuo i dati relativi a precipitazioni, temperatura e pressione atmosferica ed umidità relativa.

In ogni campagna di monitoraggio sono state effettuate le seguenti attività: controllo delle condizioni operative delle bio-coperture mediante la caratterizzazione di campioni del materiale filtrante estratto in piccole quantità dalle coperture stesse; concentrazioni presenti nei gas interstiziali all'interno delle coperture e la valutazione dei flussi emessi dalle coperture.

Per ogni giornata di monitoraggio è stato campionato il mezzo filtrante su ogni copertura alla profondità di circa 15 cm. Sul campione sono stati determinati il contenuto di TS e quindi il contenuto d'acqua attraverso procedimento gravimetrico, ovvero tramite la differenza di peso riscontrata prima e dopo l'essiccazione del campione a 105°C per 24 ore fino al raggiungimento di un peso costante. Oltre al contenuto di TS per ogni campione è stato determinato il contenuto di TVS come differenza in peso riscontrabile prima e dopo incenerimento del campione in muffola a 550°C fino al raggiungimento di un peso costante (6+8 ore). Per ogni campione è stato inoltre determinato il pH della sospensione secondo quanto riportato da APAT (2001).

I profili delle concentrazioni sono stati ricostruiti attraverso le analisi delle concentrazioni di CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S presenti nei gas interstiziali campionati nelle bio-coperture pilota tramite le sonde multilivello a differenti profondità all'interno dello strato filtrante e alla base, nel reattore colonna attraverso le sonde disposte verticalmente. Le concentrazioni, nell'ordine dei ppm, sono state determinate con l'analizzatore portatile Ecoprobe 5 (Ecoprobe 5, RS Dynamics, CZ) integrato con un sensore per la misura dell'idrogeno solforato. Al fine di ottenere una misura stabile della concentrazione le analisi sono state effettuate con una portata di 0.25 l/min ed un tempo di campionamento e di spurgo della sonda variabile per ogni profondità. Sulle bio-coperture le analisi delle concentrazioni sono state fatte a partire dalle sonde interne verso le sonde esterne in senso antiorario mentre nei test in colonna la composizione del gas è stata valutata a partire dalle sonde più basse.

La valutazione dei flussi emessi dalle bio-coperture è stata fatta con il metodo della camera di accumulo statica con l'apparato strumentale in dotazione al DIEF descritto nei precedenti capitoli. Le misure sono state fatte su una maglia regolare ed in particolare in due punti su ogni sub-unità filtranti ed otto misure nell'area esterna all'impianto pilota.

### 4.1.5 Valutazione delle efficienze di ossidazione

I dati ottenuti nei vari campionamenti sono stati utilizzati per la determinazione delle efficienze ossidative dei sistemi implementati.

In particolare, sono stati applicati e confrontati due metodi: il primo utilizza le misure di flusso emissivo superficiale mentre il secondo si basa sulle misure di concentrazione rilevate alle varie profondità. Di seguito si riportano le ipotesi e la teoria alla base dei due procedimenti.

Nel primo metodo (Einola et al., 2008) si assume che l'anidride carbonica prodotta nella zona anaerobica e dall'ossidazione del metano sia totalmente emessa in atmosfera. Il punto di partenza del calcolo è l'assunzione che il flusso di metano prodotto è equivalente alla somma dei flussi di metano emesso e di metano ossidato (4-1):

$$Q_{CH_4}^{production} = Q_{CH_4}^{emission} + Q_{CH_4}^{oxidation} \quad 4-1$$

Dove,  $Q_{CH_4}^{emission}$  è ottenuto dalle misurazioni dei flussi emissivi mentre  $Q_{CH_4}^{oxidation}$  può essere calcolato se  $Q_{CH_4}^{production}$  è noto. Secondo gli autori questo a sua volta può essere stimato a partire dalla misura delle emissioni se è noto il tasso di produzione di  $CO_2$  della degradazione anaerobica del rifiuto di discarica  $Q_{CO_2}^{prod. from waste}$ . A sua volta  $Q_{CO_2}^{prod. from waste}$  può essere calcolato come somma delle emissioni di  $CO_2$ , del flusso di  $CO_2$  prodotta dall'ossidazione del metano e dalla respirazione aerobica della copertura secondo la seguente (4-2):

$$Q_{CO_2}^{prod. from waste} = Q_{CO_2}^{emission} + Q_{CO_2}^{prod. from CH_4 oxidation} + Q_{CO_2}^{prod. from respiration} \quad 4-2$$

$Q_{CO_2}^{prod. from CH_4 oxidation}$  è calcolata come il prodotto fra il flusso di metano ossidato ( $Q_{CH_4}^{oxidation}$ ) e il fattore di dissimilazione  $f_{diss}$ .

Definendo  $\rho$  il rapporto  $\frac{Q_{CH_4}^{production}}{Q_{CO_2}^{prod. from waste}}$  l'equazione (4-1) può essere riscritta come

$$Q_{CH_4}^{oxidation} = \rho \cdot Q_{CO_2}^{prod. from waste} - Q_{CH_4}^{emission}$$

da cui si ricava che:

$$Q_{CO_2}^{prod. from waste} = Q_{CO_2}^{emission} - (\rho \cdot Q_{CO_2}^{prod. from waste} - Q_{CH_4}^{emission}) \cdot f_{diss} - Q_{CO_2}^{prod. from respiration}$$

Sostituendo nella precedente  $Q_{CH_4}^{production}$  in funzione di  $\rho$ , si ottiene:

$$\frac{Q_{CH_4}^{production}}{\rho} = Q_{CO_2}^{emission} - (\rho \cdot Q_{CO_2}^{prod. from waste} - Q_{CH_4}^{emission}) \cdot f_{diss} - Q_{CO_2}^{prod. from respiration}$$

Pertanto  $Q_{CH_4}^{production}$  risulta essere:

$$Q_{CH_4}^{production} = \frac{\rho}{\rho \cdot f_{diss.} + 1} (Q_{CO_2}^{emission} + Q_{CH_4}^{emission} \cdot f_{diss.} - Q_{CO_2}^{prod. from respiration}) \quad 4-3$$

L'efficienza di rimozione come il rapporto fra il flusso di metano ossidato e il flusso di metano prodotto:

$$f_{CH_4}^{oxidation} = \frac{Q_{CH_4}^{production} - Q_{CH_4}^{emission}}{Q_{CH_4}^{production}}$$

Dove  $Q_{CH_4}^{emission}$  è il valore medio del flusso misurato superficialmente sulle coperture mentre  $Q_{CH_4}^{production}$  è calcolato secondo la (3) dove  $f_{diss.}$  può essere assunto, secondo gli autori, pari a 0.3 per calcolare l'ossidazione massima e 1.0 per calcolare quella minima, e  $Q_{CO_2}^{prod. from respiration}$  viene trascurato ed assunto pari a zero. In effetti, dai valori di IRD dei materiali utilizzati nelle bio-coperture sperimentali ci permettono di dire che il contributo alle emissioni di  $CO_2$  dovuto alla loro respirazione sia trascurabile. Il rapporto  $\rho$  è assunto pari al rapporto fra le concentrazioni di flusso di metano e anidride carbonica misurati all'esterno della copertura assumendo tale valore pari a quello ipoteticamente misurato a 95 cm di profondità, alla base della copertura, dove giunge il flusso di biogas prodotto dal rifiuto.

Scheutz et al. (2009) suggerisce che l'uso dei soli bilanci di massa di  $CH_4$  e  $CO_2$  per la valutazione delle efficienze di ossidazione del  $CH_4$  nei sistemi biofiltranti potrebbe essere difficoltosa poiché, oltre alla produzione di  $CO_2$  da parte delle flore batteriche metanotrofiche, quantitativi significativi di  $CO_2$  possono essere prodotti e consumati da numerosi processi biologici superficiali e sotto-superficiali (respirazione del suolo, ossidazione della biomassa, fotosintesi). Per questo le misure dei flussi emessi effettuate sull'impianto pilota secondo il metodo precedentemente illustrato verranno utilizzate per una valutazione qualitativa dei processi di biofiltrazioni monitorati.

Il secondo metodo (Gebert et al., 2011) si basa sulle seguenti assunzioni:

- in accordo alla stechiometria della reazione di ossidazione del metano, 1 mole di  $CH_4$  è ossidata ad 1 mole di  $CO_2$ ;
- la popolazione metanotrofa è stabile e, sotto queste condizioni, il trasferimento di carbonio in biomassa è trascurabile poiché può essere considerato in equilibrio con il rilascio di carbonio dovuto al decadimento endogeno;
- la  $CO_2$  è prodotta esclusivamente dall'ossidazione del  $CH_4$ , la respirazione della copertura gioca un ruolo trascurabile;
- la  $CO_2$  in fase gassosa è in equilibrio con la sua fase liquida;
- i fenomeni di precipitazione della  $CO_2$  all'interno del materiale filtrante è trascurabile;
- il sistema biofiltrante si trova complessivamente allo stato stazionario.

Partendo da queste assunzioni, gli autori assumono quindi che:

$$\frac{[CO_2]_{LFG} + x}{[CH_4]_{LFG} - x} = \frac{[CO_2]_i}{[CH_4]_i}$$

Dove:

- $x$  è la concentrazione di metano ossidato,
- $[CO_2]_{LFG}$  e  $[CH_4]_{LFG}$  sono le concentrazioni di metano e anidride carbonica rilevate nel gas di scarica, assunte in questo studio pari a quelle rilevate nella sonda a profondità di 75 cm, sonda direttamente in contatto con i rifiuti posti al disotto delle bio-coperture;
- $[CO_2]_i$  e  $[CH_4]_i$  le concentrazioni misurate alle diverse profondità.

Per ogni misura di composizione di biogas è stato quindi possibile determinare  $x$  e da questo le efficienze di ossidazione calcolata come il rapporto fra la concentrazione di metano ossidato e la concentrazione di metano in ingresso alla copertura,  $Eff_{ox} = \frac{x}{[CH_4]_{LFG}}$ .

Per la valutazione degli effetti di mitigazione dei composti odorigeni, nel presente studio è stato possibile verificare l'andamento delle concentrazioni di  $H_2S$  misurate internamente ed esternamente all'impianto pilota.



## 4.2 Risultati e discussioni

### 4.2.1 Andamento delle condizioni meteo climatiche e caratterizzazione dei materiali in copertura

In Figura 4.6 si riportano gli andamenti giornalieri della temperatura e della pressione atmosferica rilevate dalla stazione meteo durante il periodo di monitoraggio effettuato per la valutazione delle performance del sistema nel breve periodo.

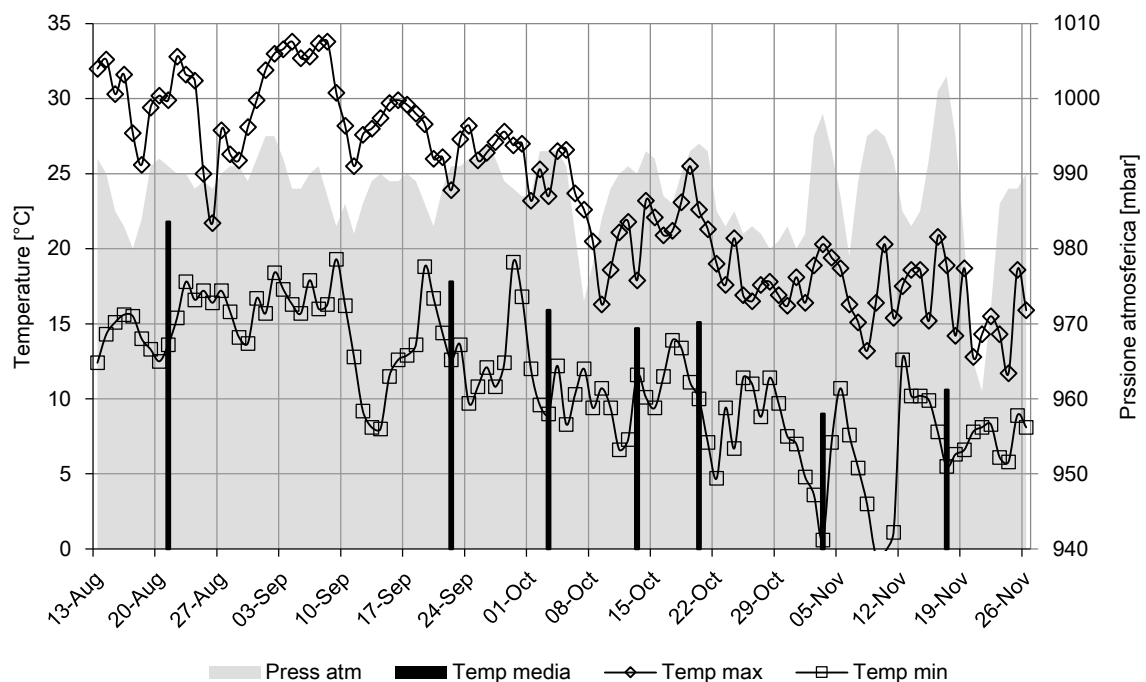


Figura 4.6: Andamento della temperatura e della pressione atmosferica durante i monitoraggi di breve periodo

I dati rilevati mostrano le diminuzioni stagionali delle temperature rilevate nel corso delle attività sperimentali, che in particolare oscillano fra una temperatura media massima di 22°C ed una media minima di 9°C, nonché la fluttuazione della pressione atmosferica.

Il grafico di Figura 4.7 mostra gli andamenti dell'umidità relativa e delle precipitazioni rilevate durante il periodo di monitoraggio del funzionamento delle coperture sperimentali nel breve periodo.

Come ci si aspettava le precipitazioni si intensificano nei mesi autunnali durante i quali si rileva anche un aumento dell'umidità relativa.

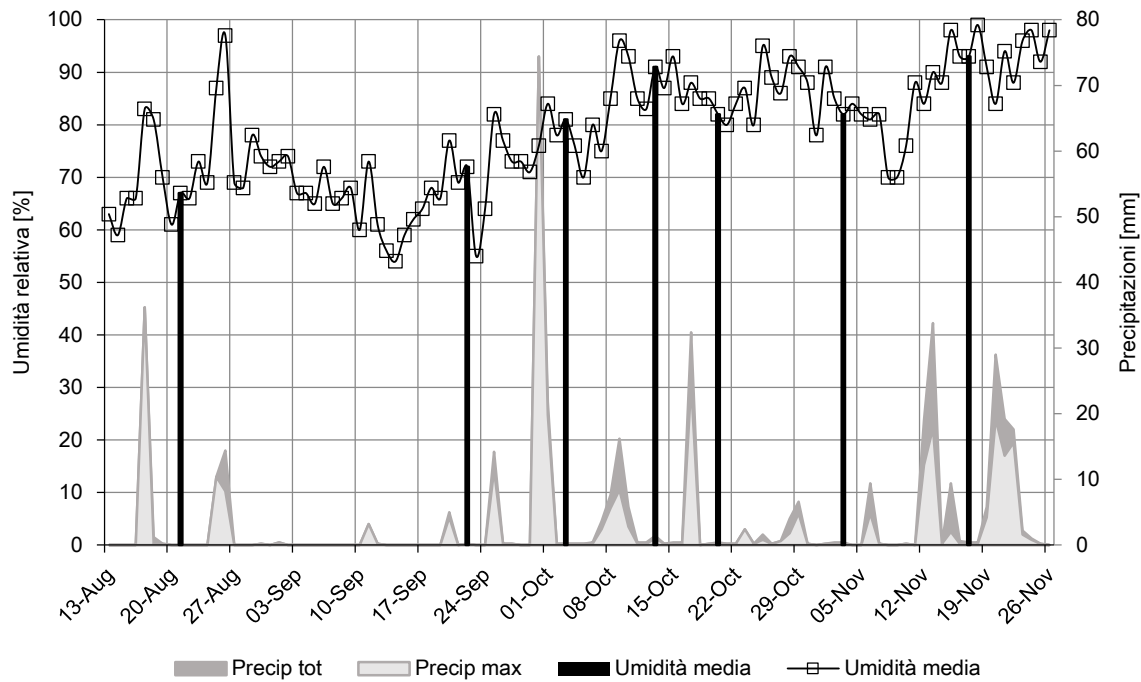


Figura 4.7: Umidità relativa e precipitazioni rilevate durante i monitoraggi del breve periodo

**In Error! Not a valid bookmark self-reference.** si riportano i principali dati statistici utili a valutare l'andamento di pH, TS, UM e TVS dei campioni dei materiali utilizzati nelle coperture sperimentali durante le campagne di misura del breve periodo, utili controllo delle loro condizioni operative.

Il valore del pH delle coperture in C, F e FC variano fra 7.4 e 8.1, mentre il pH rilevato sulla copertura di controllo in sabbia è leggermente acido (5.97-6.52). Il contenuto d'acqua varia fra le coperture e risulta sempre inferiore al 30% p/p, ad eccezione di un campione di C estratto nell'ultimo giorno di campionamento, probabilmente a causa delle intense precipitazioni dei giorni precedenti. Complessivamente comunque che la copertura in FC permette di mantenere un contenuto d'acqua maggiore rispetto agli altri materiali. Durante il periodo di monitoraggio si rileva inoltre una riduzione del contenuto di sostanza volatile indicato dall'abbassamento dei TVS misurati nei campioni, mentre per la copertura di controllo in sabbia si rilevano contenuti di TVS costanti e pari al 2% p/ps, valori tipici per i materiali inerti.

Tabella 4.2: Analisi delle caratteristiche dei media biofiltranti durante il monitoraggio del breve periodo

Copertura	Parametro	Min	Max	Mediana	Media	Dev. St.
S	pH	5.97	6.52	6.38	6.35	0.17
	TS [%, p/p]	0.86	0.93	0.89	0.90	0.02
	UM [%, p/p]	0.07	0.14	0.11	0.10	0.02
	TVS [%, p/ps]	0.02	0.02	0.02	0.02	0.00
FC	pH	7.67	8.37	7.98	8.03	0.26
	TS [%, p/p]	0.70	0.85	0.74	0.76	0.05
	UM [%, p/p]	0.15	0.30	0.26	0.24	0.05
	TVS [%, p/ps]	0.16	0.26	0.24	0.23	0.03
C	pH	7.76	8.90	8.12	8.16	0.36
	TS [%, p/p]	0.52	0.88	0.78	0.76	0.11
	UM [%, p/p]	0.12	0.48	0.22	0.24	0.11
	TVS [%, p/ps]	0.22	0.36	0.30	0.29	0.05
F	pH	7.05	8.55	7.55	7.63	0.45
	TS [%, p/p]	0.72	0.93	0.84	0.83	0.07
	UM [%, p/p]	0.07	0.29	0.17	0.17	0.07
	TVS [%, p/ps]	0.14	0.21	0.16	0.17	0.02

## 4.2.2 Profili delle concentrazioni, delle temperature e dei rapporti CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>

Nei grafici di Figura 4.8 si riportano i profili delle concentrazioni ricavati come media delle concentrazioni di CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S misurate in triplicato ad ogni profondità per le 4 sub-unità filtranti durante il monitoraggio del breve periodo

In generale i profili delle concentrazioni mostrano che l'ossidazione del metano avviene prevalentemente fra 45 a 85 cm di profondità, a seconda della porosità e della densità del materiale.

Nella copertura di controllo l'ossigeno è presente fino ad elevate profondità, mentre le concentrazioni di CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> diminuiscono rapidamente fra 75 e 45 cm e poi rimangono costanti.

Le concentrazioni di ossigeno nella copertura mista FC, si mantengono prossime allo zero fino a 65 cm di profondità circa, in corrispondenza di questa profondità inoltre le concentrazioni di CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> subiscono un brusco decremento. Con molta probabilità in questa copertura le comunità metanotrofiche risultano essere attive e concentrate in una fascia ristretta, a profondità comprese fra 85 e 55 cm. Dai risultati emerge inoltre che le concentrazioni misurate delle sonde più superficiali hanno valori prossimi al limite di rilevabilità strumentale.

Una diminuzione più graduale delle concentrazioni dei gas serra caratterizza la copertura C in cui, l'ossigeno riesce a diffondere a profondità maggiori; in questo caso quindi l'ossigeno, che è disponibile lungo tutta la profondità della copertura, non risulta essere un fattore limitante per lo sviluppo delle comunità batteriche. Anche in questo caso le concentrazioni hanno decrementi più rapidi fra 95 e 55 cm di profondità.

Nella copertura F si registra invece un decremento delle concentrazioni di ossigeno fino a 75 cm e decrementi di CH<sub>4</sub> fra 85 e 35 centimetri di profondità.

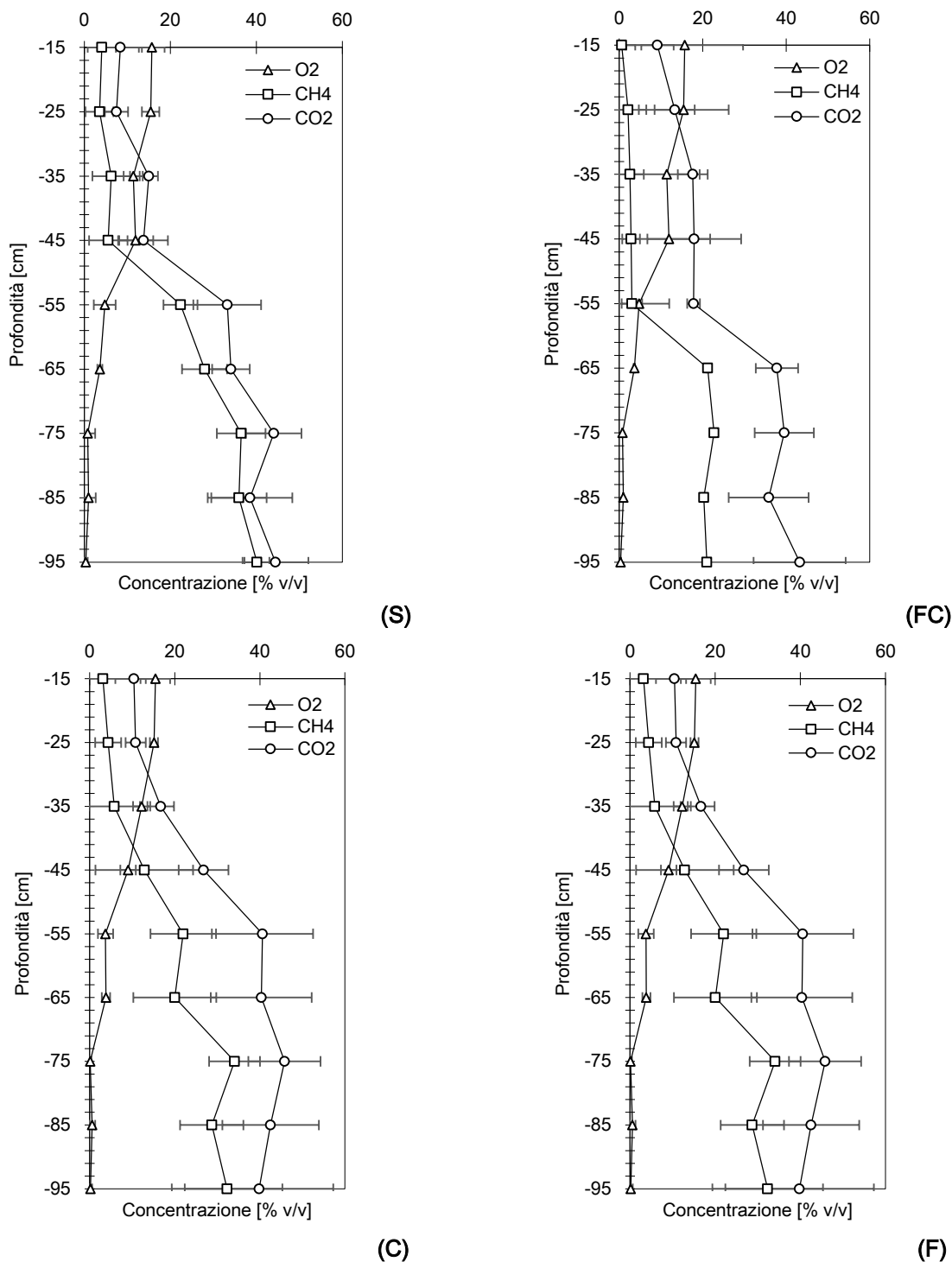
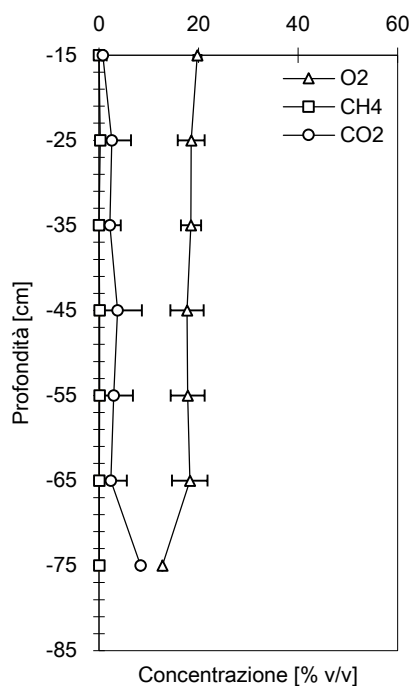


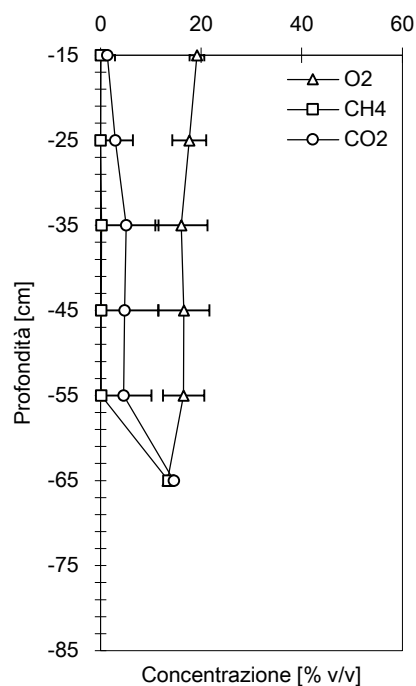
Figura 4.8: Profili delle concentrazioni medie di CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> - breve periodo

Osservando i profili delle concentrazioni ricavati nel secondo periodo di prova (Figura 4.9), si osserva che l'ossigeno è presente con elevate concentrazioni lungo tutta la profondità in ogni copertura, ad eccezione della copertura in FOS, nella quale mantiene un andamento decrescente verso profondità maggiori. In questa copertura inoltre le concentrazioni di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> risultano diminuire verso l'alto fino a concentrazioni

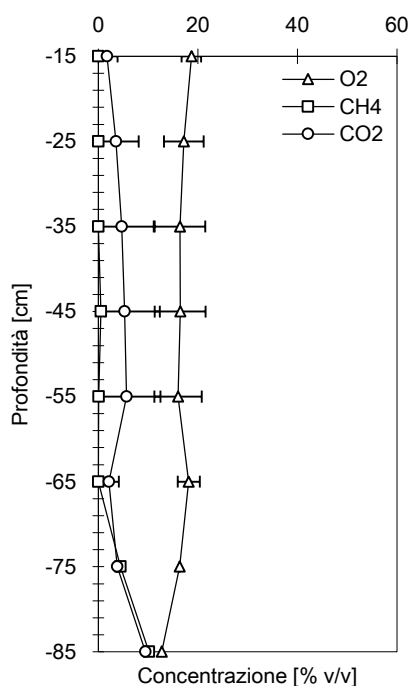
pari al limite di rilevabilità strumentale registrate superficialmente per il metano. Si segnala che, durante i monitoraggi del lungo periodo, si riscontrava la presenza di fanghiglia e acqua all'interno delle sonde di campionamento e che, per questo motivo, non è stato possibile effettuare il campionamento del gas al di sotto di 85 cm di profondità per la copertura in compost, 75 cm per la copertura in sabbia e FOS e 65 cm per la copertura in FOS/compost.



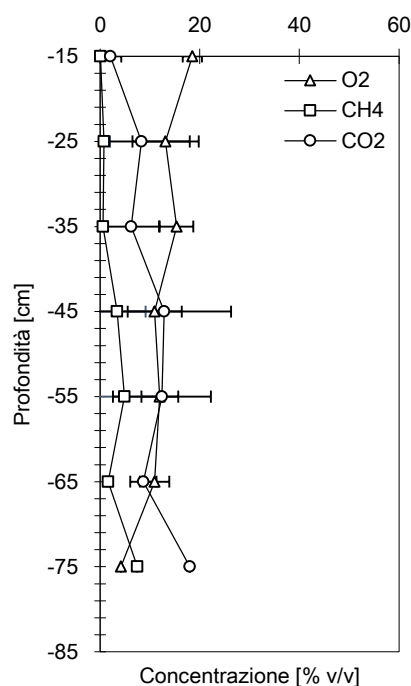
(S)



(FC)



(C)



(F)

Figura 4.9: Profili delle concentrazioni medie di CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> - lungo periodo

Nei grafici riportati in Figura 4.10 si riportano i profili delle temperature, dei rapporti  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  e delle concentrazioni di  $\text{H}_2\text{S}$  rilevate nel monitoraggio del breve periodo sulle quattro coperture sperimentali.

Si ricorda che la temperatura è stata misurata mediante l'analizzatore gas usato per la misura delle concentrazioni e quindi i valori di temperatura riportati si riferiscono alla temperatura del gas campionato. Per quanto riguarda il valore relativo alla superficie (0 cm) si è fatto invece riferimento alla temperatura dell'aria misurata dalla stazione meteorologica presente in impianto.

Come emerge dai grafici, la temperatura nelle quattro coperture ha un andamento tendenzialmente parabolico con un aumento a partire dalla profondità di 65 cm ed un decremento nelle zone più superficiali, con valori che variano fra i 20 e i 40 °C che può essere considerato un range ottimale per le flore batteriche mesofile (Gebert et al., 2003; Huber-Humer, 2004; Mor et al., 2006). Le temperature medie, che hanno fatto registrare andamenti simili per tutti i tipi di materiali biofiltranti analizzati, individuano il massimo in corrispondenza dei 45 cm di profondità.

Tutte le tipologie di capping mostrano una progressiva diminuzione del rapporto  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  in funzione della profondità. La diminuzione del rapporto  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  è un ottimo indicatore del consumo di  $\text{CH}_4$  (Huber-Humer, 2004). Significativo è il confronto con quanto ricavato superficialmente dalle sonde posizionate esternamente alle coperture. Esse mostrano infatti un valore del rapporto equiparabile ai valori registrati alle profondità di 95 cm delle varie coperture, risultato che pertanto evidenzia la presenza dell'attività batterica. Valori inferiori a 0.1 sono registrati in superficie per i capping in FC; nelle coperture in C e F i rapporti risultano compresi fra 0.2 e 0.3 mentre la copertura in S come atteso ha riportato i valori più elevati (0.46).

L'andamento del rapporto  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  rilevato per le coperture in F e FC segue un andamento decrescente con maggiori riduzioni rilevabili a 65 e 75 cm di profondità rispettivamente. Nella copertura in sabbia, caratterizzata da diminuzioni del rapporto inferiori rispetto le altre coperture, si registra un netto decremento del rapporto alla profondità di 45 cm. La copertura in C è invece caratterizzata da una diminuzione del rapporto pressoché lineare con la profondità, ciò non consente di individuare una profondità definita di attivazione delle flore batteriche metanotofe.

I risultati ottenuti per le concentrazioni di idrogeno solforato evidenziano che per tutte le tipologie di capping le concentrazioni in uscita sono risultate essere inferiori di un ordine di grandezza a quelle registrate nelle sonde esterne. Alla profondità di 15 cm si registrano infatti in media circa 1 ppm di  $\text{H}_2\text{S}$  per le coperture in S, C e FC e circa 3 ppm in media per la copertura in F, a fronte dei circa 15 ppm medi della superficie esterna alle coperture.

È opportuno sottolineare inoltre che le concentrazioni di idrogeno solforato misurate alla profondità di 95 cm non sono risultate essere le stesse per tutte le coperture: in particolare, sono stati misurati 18 ppm medi per la copertura in S, 30 ppm per la copertura FC, 60 ppm per la copertura in C e 65 ppm per la copertura in F. Inoltre, in alcune giornate di campionamento, le concentrazioni di  $\text{H}_2\text{S}$  ad alcune profondità sono

risultate essere maggiori di quelle a 95 cm, e ciò è probabilmente dovuto alla presenza nel materiale filtrante di batteri zolfo-riduttori responsabili della produzione di  $H_2S$ .

Analogamente a quanto osservato per il metano, le riduzioni maggiori di idrogeno solforato sono state rilevate alle profondità in cui maggiore è concentrazione di ossigeno e la temperatura del gas campionato. In quest'ottica si individuano le profondità di 55 cm per le coperture in S e FC, 75 cm per la copertura in C e 45 cm per la coperture in F.

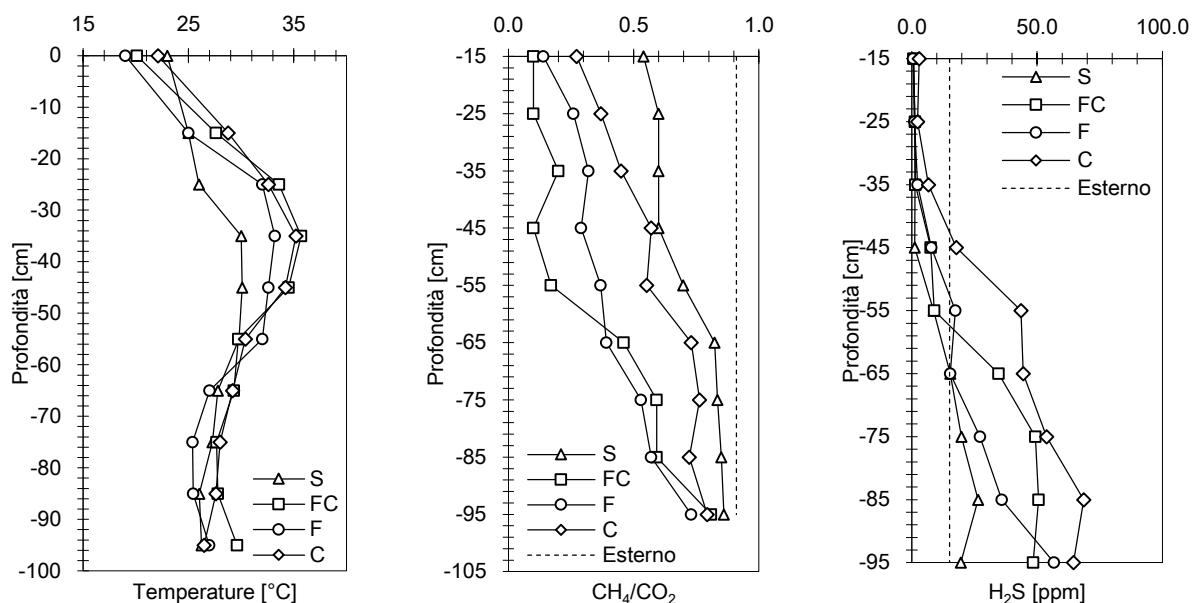


Figura 4.10: Profili della temperatura, del rapporto  $CH_4/CO_2$  e delle concentrazioni di  $H_2S$  - breve periodo

Analogamente a quanto osservato per i profili relativi al metano, anche nel caso del rapporto  $CH_4/CO_2$  nel secondo periodo di monitoraggio sono stati rilevati andamenti anomali dovuti alle bassissime concentrazioni di gas serra rilevate (Figura 4.11). È possibile notare comunque che superficialmente i capping sono caratterizzati da rapporti inferiori rispetto a quello stimato sulla superficie esterna e che l'andamento registrato per la copertura il F ha un andamento decrescente simile a quanto rilevato nel primo periodo.

Nel secondo periodo di monitoraggio non si segnalano ulteriori diminuzioni di  $H_2S$ , le cui concentrazioni si mantengono costanti al variare della profondità, facendo ipotizzare una sostanziale inefficacia di questi sistemi nel secondo periodo di monitoraggio.

Questo viene confermato anche dal profilo delle temperature che si mantengono grossomodo costanti con la profondità senza pertanto indicare attività batterica di tipo esotermico nelle coperture. Si riporta tuttavia un lieve incremento delle temperature fra 35 e 55 cm di profondità.

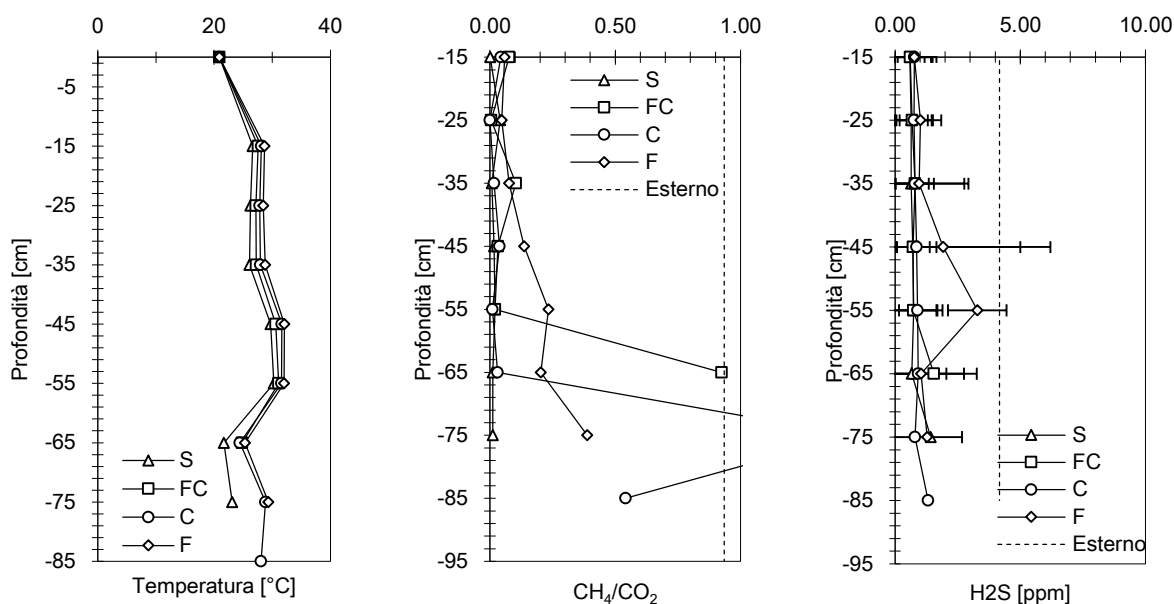


Figura 4.11: Profili della temperatura, del rapporto CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> e delle concentrazioni di H<sub>2</sub>S - lungo periodo

#### 4.2.3 Stima delle efficienze di ossidazione e misure delle emissioni di CH<sub>4</sub>

A partire dai dati rilevati e sulla base dei metodi precedentemente riportati, sono state stimate le efficienze del sistema sperimentale in termini di CH<sub>4</sub> ossidato con riferimento al breve periodo in quanto, come emerge dai risultati precedentemente riportati, nel lungo periodo le concentrazioni di metano sono risultate essere minime ad ogni profondità campionata per ogni copertura.

Si ricorda che per ogni giornata di misura sono stati effettuati anche i rilievi volti alla determinazione del flusso dei gas di scarica dai capping e dalle zone esterne utilizzando la metodologia sperimentale della camera d'accumulo dinamica. In **Error! Reference source not found.** e **Error! Reference source not found.** riassumono i risultati dei campionamenti fatti, con riferimento anche alle aree non coperte dai sistemi sperimentali (riportati in tabella come Nord, Est, Sud e Ovest).

Tabella 4.3: Analisi dei flussi di metano rilevati sulle bio-coperture pilota [moliCH<sub>4</sub>/m<sup>2</sup>giorno]

Copertura	Min	Max	Mediana	Media	Dev. St.
S	0.00	2.50	0.65	0.94	0.86
FC	0.00	8.73	0.83	3.06	3.44
C	0.00	12.31	4.53	4.54	3.82
F	0.00	8.27	0.76	1.99	2.80
Nord	3.29	79.13	3.76	28.73	35.64
Est	1.88	39.36	21.50	20.91	15.31
Sud	6.71	13.88	10.04	10.21	2.93
Ovest	15.12	34.31	20.49	23.31	8.08



Tabella 4.4: Analisi dei flussi di CO<sub>2</sub> rilevati sulle bio-coperture pilota [moliCO<sub>2</sub>/m<sup>2</sup>giorno]

Copertura	Min	Max	Mediana	Media	Dev. St.
S	0.43	20.20	3.19	5.28	6.53
FC	3.71	37.48	17.24	18.09	10.95
C	11.19	43.52	29.26	28.52	11.18
F	1.72	41.40	16.58	17.64	13.22
Nord	3.35	66.37	5.65	25.12	29.18
Est	4.05	34.67	19.00	19.24	12.50
Sud	6.84	24.88	8.88	13.53	8.07
Ovest	20.65	34.47	22.24	25.79	6.18

In Figura 4.12 si riportano i grafici delle efficienze di ossidazione delle quattro coperture sperimentali stimate a partire dalle concentrazioni medie di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> rilevate alle varie profondità nelle campagne di misura (Gebert et al., 2011). In ogni copertura, l'andamento delle efficienze risulta diminuire con la profondità indicando che una buona areazione della copertura incentiva lo sviluppo delle flore batteriche metanotrofe. La copertura mista in FC è risultata essere quella con le efficienze medie totali (corrispondenti a 15 cm di profondità) più alte, pari a 75%, seguita dalla copertura in compost e da quella in FOS (65% e 56% rispettivamente). I dati mostrano che le coperture erano più performanti negli ultimi giorni di monitoraggio, probabilmente perché sono state raggiunte le migliori condizioni per l'acclimatazione delle flore batteriche. Le peggiori efficienze vengono rilevate per la seconda campagna di novembre, in corrispondenza della quale si rilevavano anche i valori maggiori di umidità presente nelle coperture come risultato delle abbondanti precipitazioni. Le efficienze di ossidazione massime raggiunte dai sistemi sperimentali sono pari a 100% per la copertura mista in FC, 96% per la copertura in C e 81% per la copertura in F.

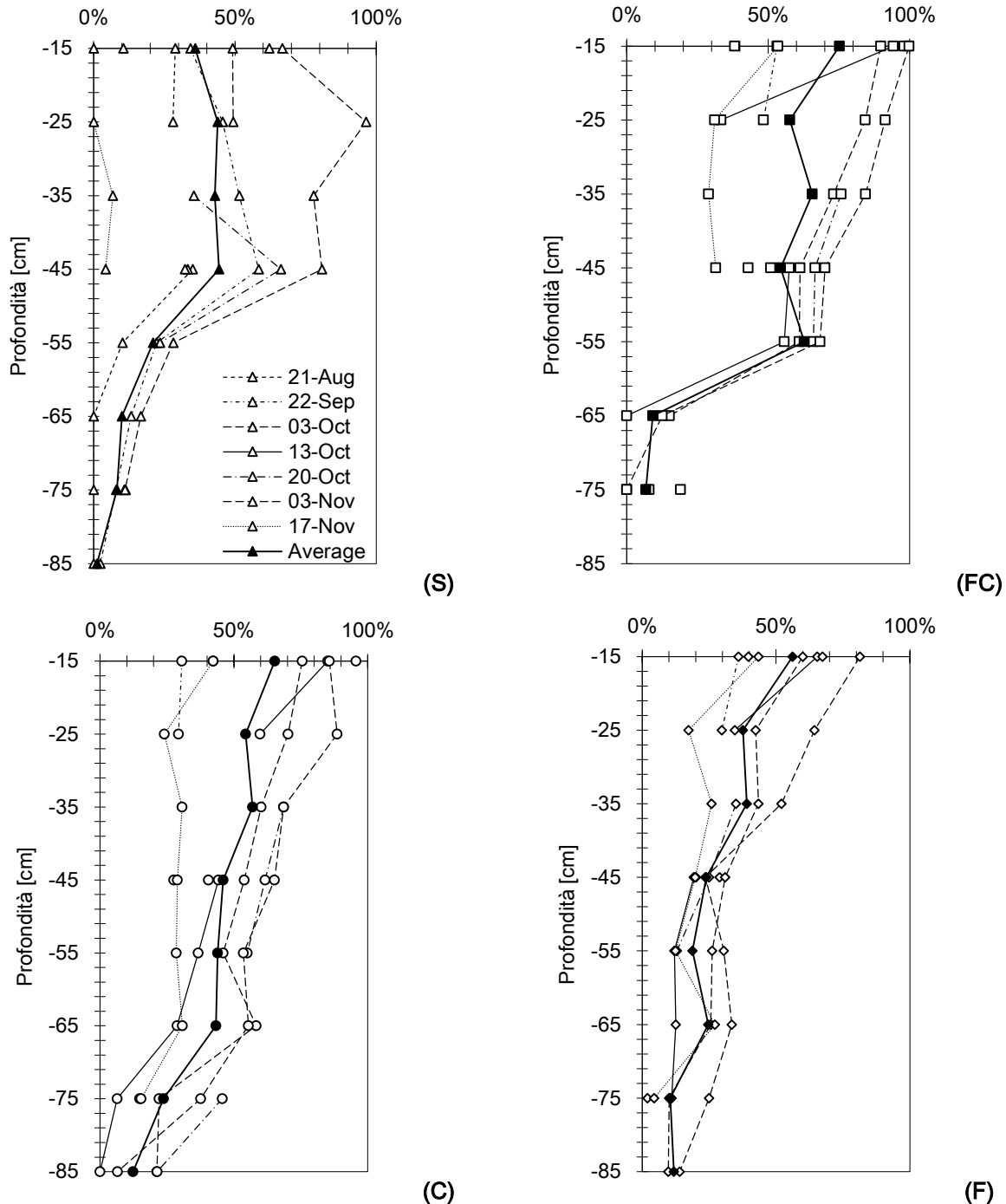


Figura 4.12: Efficienze di ossidazione del metano

In Figura 4.13 si riportano invece i valori dell'efficienza ossidativa stimata a partire dalle misure dei flussi emissivi misurati internamente ed esternamente all'impianto pilota. Confrontando i flussi emissivi si evidenzia che le maggiori emissioni di  $\text{CH}_4$  sono state rilevate in corrispondenza della copertura in F ma, in generale, i flussi emissivi maggiori sono stati rilevati nell'area esterna all'impianto pilota. Anche in questo caso le efficienze maggiori vengono stimate per la copertura in FC seguita dalla copertura in F. Basse efficienze vengono associate alla copertura in C a causa dei flussi elevati rilevati in alcune campagne di misura.

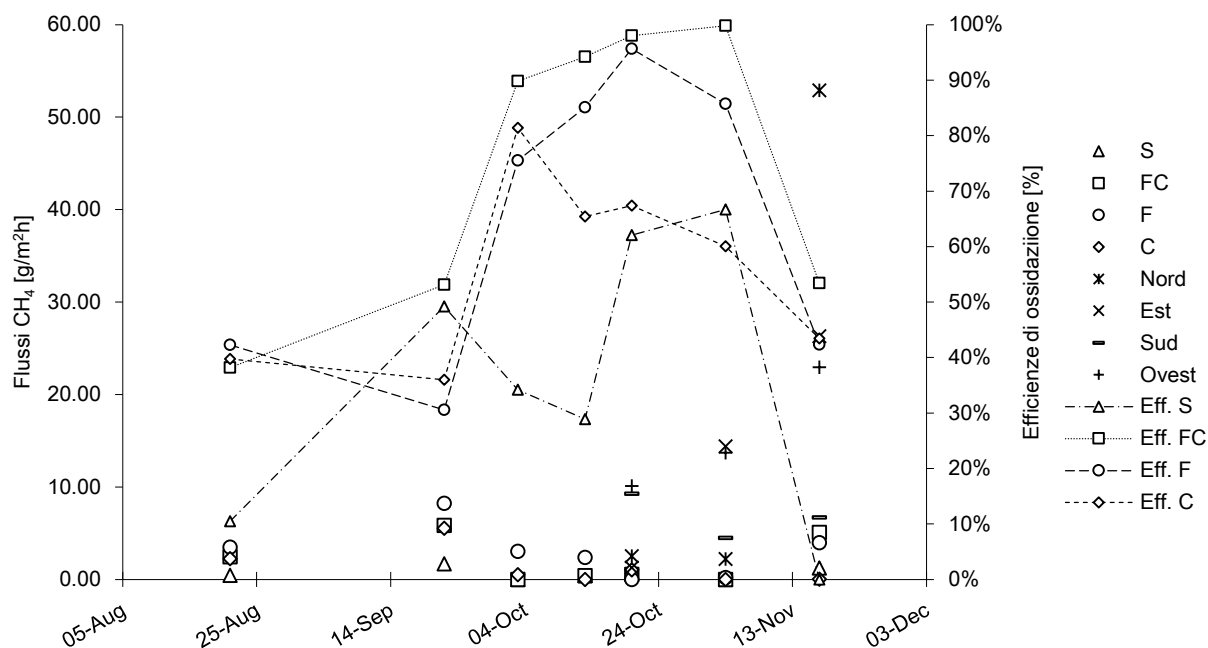


Figura 4.13: Efficienze di ossidazione stimate a partire dai flussi emissivi rilevati

Confrontando le efficienze ossidative stimate a partire dai flussi emissivi e quelle calcolate sulla base delle concentrazioni risulta che con l'applicazione dei due metodi si ottengono stime equiparabili. In particolare, i valori stimati con il secondo metodo risultano sottostimati rispetto al primo ad eccezione che per la copertura in FC. I risultati mostrano un sostanziale accordo fra i due metodi utilizzati ad eccezione del capping in F per il quale le efficienze ossidative stimate in due giornate di misura sono significativamente differenti.

Come indicazione qualitativa delle efficienze di abbattimento dell'H<sub>2</sub>S da parte dei sistemi pilota sono stati calcolati i rapporti fra la media delle concentrazioni misurate nelle sonde più superficiali delle coperture pilota e le concentrazioni rilevate esternamente. Da questa stima approssimativa si rileva che in corrispondenza delle coperture le concentrazioni di H<sub>2</sub>S sono significativamente più basse ed, in particolare, il 97% circa in corrispondenza della copertura in C, l'88% nella copertura in FC e il 68% nella copertura in F. Si sottolinea che queste sono stime qualitative, per la stima effettiva occorrerebbe chiudere il bilancio di massa di questo composto con riferimento al volume di controllo rappresentato dalle coperture reattive, per cui risulterebbe necessaria la determinazione del flusso di massa entrante e del flusso di massa uscente.

#### 4.2.4 Test in colonna

Al fine di determinare in dettaglio le rese ossidative dei materiali utilizzati nei capping, sono stati effettuati alcuni test di laboratorio su campioni di materiale estratto dalla copertura mista FC le cui caratteristiche

sono state precedentemente riportate. L'obiettivo dei test effettuati è stato anche quello di ottenere parametri utili al dimensionamento di altri sistemi di biofiltrazione, per questo sono state effettuate prove areate, ossia miscelando al flusso di metano un flusso di aria secondo un rapporto ottimale  $O_2/CH_4$  pari a 1.57, e prove con elevati carichi di metano in ingresso.

*Tabella 4.5: Caratteristiche dei test in colonna effettuati*

ID prova	Flusso $CH_4$ in* [ml $CH_4$ /min]	Flusso ossigeno in** [ml $O_2$ /min]	Carico $CH_4$ in [g $CH_4$ /m <sup>2</sup> d]
A	40	-	41
B	200	-	206
C	60	95	82
D	300	472	312

\* flusso da bombola con concentrazione di metano pari al 100%

\*\* calcolato a partire dal flusso d'aria in ingresso

Di seguito si riportano i profili delle concentrazioni di  $CH_4$ ,  $CO_2$  e  $O_2$  rilevate nelle quattro prove in condizioni stazionarie dopo un periodo di acclimatazione della flora batterica (Figura 4.14).

Osservando gli andamenti delle concentrazioni registrate nelle prove non areate (A e B), rappresentative del caso già studiato in campo (coperture reattive ovvero di una biofiltrazione passiva delle emissioni diffuse), emerge che l'ossigeno diffonde all'interno del materiale filtrante solo nelle parti più superficiali (-30 cm) dove, infatti, vengono rilevate le maggiori riduzioni del metano. Dai profili emerge inoltre che nella prova A, con un carico di metano minore in ingresso, la zona in cui si sviluppano le flore batteriche è più ampia e le concentrazioni misurate a 10 cm dalla superficie sono minori rispetto a quelle rilevate nella prova B.

Le concentrazioni misurate nelle prove areate, nelle quali si è fornito ossigeno al carico inquinante in entrata, mostrano invece che le concentrazioni di metano diminuiscono in maniera pressoché lineare con la profondità, indice della presenza di una flora metanotrofa attiva su tutta l'altezza della colonna. Si nota inoltre che le concentrazioni di ossigeno, pari al 19% circa nel flusso in ingresso, sono prossime allo zero già a partire dalla profondità di 110 cm, e questo è probabilmente dovuto al consumo da parte delle flore batteriche che si sono sviluppate. Confrontando gli andamenti delle due prove areate (C e D) risulta che risultati simili sono ottenuti anche aumentando il carico di metano in ingresso.

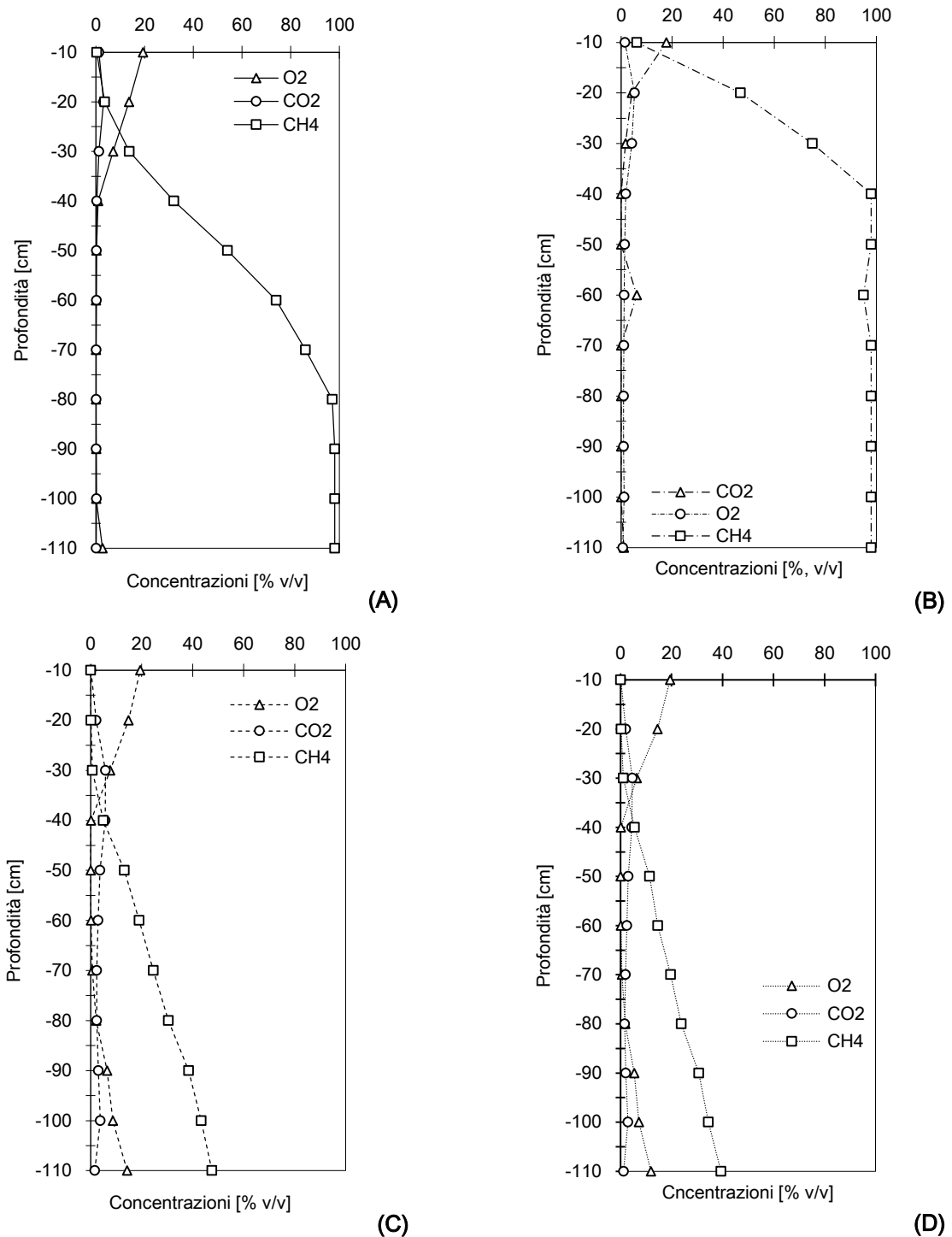


Figura 4.14: Profili delle concentrazioni, test in colonna

Nel grafico di Figura 4.15 si riportano le efficienze di ossidazione stimate attraverso le concentrazioni di CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> rilevate verticalmente lungo la colonna. Le maggiori efficienze ossidative sono state raggiunte nei test areati come ci si aspettava dal momento che l'ossigeno risulta disponibile per le attività biologiche lungo tutta la lunghezza della colonna. Nel caso delle prove non areate inoltre le efficienze si riducono in maniera significativa all'aumento del carico di metano in ingresso mentre le prove areate hanno risultati paragonabili. Si può notare inoltre che, mentre nelle prove areate le efficienze maggiori (94% e 87% nella

prova C e D rispettivamente) vengono raggiunte fra 30 e 20 cm di profondità, nelle prove A e B le efficienze risultano massime solo nelle zone più superficiali.

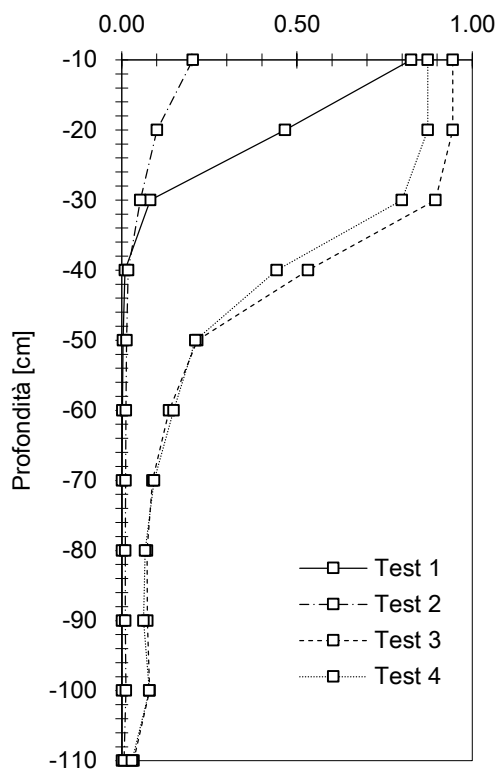


Figura 4.15: Efficienze di ossidazione del metano stimate nei test in colonna

## 4.3 Conclusioni

Le attività sperimentali presentate, svolte nell'ambito del Progetto RECORE hanno portato alla valutazione delle efficienze di ossidazione del metano e di riduzione di composti odorigeni sia in campo, su un impianto di bio-coperture sperimentale, sia con test di laboratorio. In particolare, il progetto ha comportato la costruzione ed il monitoraggio, nel breve e nel lungo periodo, di coperture sperimentali realizzate con materiali biofiltranti quali il compost e la FOS. Le coperture sono state costruite in corrispondenza del modulo in coltivazione di un impianto di discarica in sostituzione di una copertura provvisoria in argilla.

I risultati mostrano che le bio-coperture oggetto di studio sono un metodo efficace per la riduzione degli impatti derivanti dalle emissioni non controllate dei gas di discarica: in particolare la copertura realizzata da FOS miscelata a compost. Tuttavia, è stato rilevato un peggioramento nelle performance del sistema pilota in presenza di piogge ed in carenza di ossigeno, dimostrando la necessità di prevedere un piano di gestione e manutenzione specifico per questi sistemi. Questo potrebbe rappresentare un limite per la loro applicazione a casi di bonifica di impianti di discarica in post-gestione o ante D.Lgs. 36/2006. Partendo dai risultati ottenuti sulle bio-coperture, è stato possibile valutare con i test in colonna le prestazioni di un bio-filtro. Le prove dimostrano che è possibile raggiungere buoni risultati con l'aggiunta di un flusso di aria al flusso di gas di discarica in ingresso. Ciò permetterebbe in una applicazione a scala reale, di aumentare l'aspirazione dei gas per limitare le emissioni di composti osmogeni anche a discapito dell'intrusione di ossigeno atmosferico che non altera i risultati conseguibili.





## CONCLUSIONI

---

Questo studio mostra che, nonostante le strategie e le misure tecniche previste dalla normativa europea per la loro minimizzazione, gli impatti che si producono dallo smaltimento dei rifiuti in impianti di discarica sono significativi sia a scala globale (emissioni di gas climalteranti) che a scala locale (emissioni di composti odorigeni). Lo studio degli impatti che si producono dallo smaltimento di rifiuti in impianti di discarica è stato condotto con diversi approcci sperimentali ed ha previsto: l'analisi a scala reale delle emissioni prodotte da un polo di trattamento di RSU per mezzo di indagini in campo, l'approfondimento dello studio dei processi emissivi attraverso la realizzazione di banchi prova dedicati, e la valutazione di tecnologie innovative di mitigazione degli impatti attraverso una sperimentazione a scala pilota.

Le **principali evidenze sperimentali** emerse dalle attività di ricerca sono di seguito riassunte.

All'interno del polo impiantistico oggetto di studio, in cui sono presenti un impianto di discarica, un impianto di trattamento e recupero del gas estratti ed un impianto di selezione dei RSU, le emissioni maggiori risultano quelle superficiali dalle coperture dei moduli di discarica a causa di elevate emissioni di  $\text{CH}_4$ . I flussi emessi dalle coperture sono inoltre caratterizzati da specie volatili, che si producono dalla degradazione della sostanza organica del rifiuto in condizioni anaerobiche, quali  $\text{H}_2\text{S}$  e composti idrocarburici. Malgrado l'efficacia dei sistemi di trattamento termico dei gas di discarica, le tracce di  $\text{CH}_4$  rilevate ai camini dell'impianto di recupero energetico rappresentano inoltre un'emissione significativa. Le emissioni prodotte dall'impianto di selezione dei RSU presentano concentrazioni apprezzabili di composti ossigenati (aldeidi e alcoli). Tale impianto inoltre, a causa delle portate in gioco, presenta una elevata emissione di composti odorigeni espressa in termini di unità odorimetriche emesse.

Dai risultati delle analisi svolte in vasca di coltivazione non è possibile definire una correlazione chiara fra i flussi emissivi rilevati ed il conferimento di rifiuti ad alto carico odorigeno. I test di metanazione hanno tuttavia mostrato che alcuni campioni di rifiuti conferiti sono caratterizzati da elevate produzioni di gas, indice di una non corretta stabilizzazione. Altri campioni invece (fanghi industriali) presentano, nei test in batch, caratteristiche tali da inibire la metanazione (inattivazione delle flore batteriche). I risultati ottenuti dai banchi prova per lo studio della riattivazione dei processi di degradazione, mostrano come, a partire dalle prime 4-6 ore di flussaggio, in condizioni aerobiche è possibile osservare una riattivazione dei processi degradativi nei campioni caratterizzati da bassi indici di stabilità. I test effettuati in condizioni anaerobiche non indicano invece la riattivazione dei campioni testati. Un numero rilevante di traccianti odorigeni è presente nei flussi emessi dai campioni caratterizzati da peggiori indici di stabilità prima (bianco) e durante lo svolgimento delle prove di riattivazione.

L'impianto pilota di bio-coperture, realizzate presso un impianto di discarica con materiali biofiltranti in sostituzione di una copertura provvisoria in argilla, si sono dimostrate un metodo efficace per la riduzione degli impatti. I risultati migliori sono stati ottenuti con la bio-copertura realizzata in FOS miscelata a compost, per la quale si rilevano efficienze di ossidazione medie del  $\text{CH}_4$  pari al 75% con valori massimi fino al 100%. Si rileva tuttavia un peggioramento nelle performance del sistema pilota in presenza di piogge ed in presenza di limitate concentrazioni di ossigeno.

Dai risultati ottenuti è possibile ricavare le seguenti **considerazioni conclusive**.

Nell'ambito dello studio delle emissioni prodotte dagli impianti di trattamento dei RSU, risulta strategica, oltre l'analisi delle ricadute delle emissioni ai recettori, anche la caratterizzazione quantitativa e qualitativa delle sorgenti presenti. Queste attività forniscono infatti dati che, attraverso strumenti quali l'analisi statistica multivariata, permettono lo studio della relazione esistente fra differenti specie osmogene generate dalle varie sorgenti presenti.

Dalle analisi in campo emerge che la vasca di coltivazione e le attività di conferimento giornaliere che vi hanno luogo, sono sorgenti di odore rilevanti nell'ambito delle attività di smaltimento. L'emissione di gas ad elevato impatto odorigeno che può verificarsi è principalmente dovuta a processi di degradazione già attivi nei rifiuti conferiti. L'eventuale riattivazione di fenomeni di degradazione in fase di conferimento, sia in condizioni aerobiche che anaerobiche, non varia inoltre la concentrazione e la tipologia dei composti emessi, che dipendono essenzialmente dalle stabilità del rifiuto conferito.

Le strategie e misure tecniche previste dalla normativa europea per la minimizzazione degli impatti derivanti dalle emissioni dagli impianti di discarica, sono essenzialmente l'estrazione ed il trattamento termico del gas di discarica, il sistema di copertura, la riduzione del quantitativo di RUB avviati a smaltimento. I risultati delle analisi in campo e dei test di laboratorio nell'ambito di questa ricerca, mostrano come queste misure siano talvolta non efficaci. Da un lato la non corretta stabilizzazione dei rifiuti conferiti porta ad emissioni odorigene impattanti in fase di conferimento che, per essere limitate, richiederebbero di massimizzare le aspirazioni in area di coltivazione; dall'altro, nei moduli più vecchi dell'impianto di discarica, si assiste alla naturale diminuzione della produzione di gas e alla riduzione delle concentrazioni di  $\text{CH}_4$ . Il risultato è la

produzione di un gas a basso potere calorifico che non permette un'efficace combustione. In entrambe i casi il gestore è costretto a limitare l'aspirazione, determinando quindi un aumento dei flussi di sostanze emesse dalle coperture. In questo senso la biofiltrazione dei gas di discarica può essere considerata un sistema di trattamento efficace per l'ossidazione delle emissioni fuggitive con basso potere calorifico e l'abbattimento dei composti odorigeni.

### ***Sviluppi futuri***

Le recenti Linee Guida per la gestione dei gas di discarica (*Landfill Gas Control - Guidance on the landfill gas control requirements of the Landfill Directive*), documento ausiliario della Landfill Directive i cui contenuti sono stati ampiamente discussi nel Capitolo 1, rappresenta un elemento di novità significativo rispetto alla normativa comunitaria. Tale documento riconosce, infatti, i sistemi di biofiltrazione come tecnologie alternative al convenzionale trattamento termico, applicabili quando questo non sia più una misura efficace per il trattamento del gas di discarica (Best Available Technology).

Ad oggi queste condizioni si possono verificare nei vecchi impianti di discarica, dove si assiste alla naturale diminuzione della produzione di gas e alla riduzione delle concentrazioni di metano per l'esaurimento dei processi di degradazione della componente organica dei rifiuti conferiti. È opinione dell'autore che, la piena attuazione della Landfill Directive, potrà comportare una sostanziale diminuzione del gas prodotto dalle discariche, in quanto, la produzione potenziale di biogas di rifiuti pretrattati è significativamente ridotta. Per questi motivi si ritiene che la biofiltrazione rappresenti un argomento di sviluppo tecnologico altamente innovativo. Le ricerche sperimentali ad oggi possono essere condotte a scala di laboratorio o, in forma full-scale, solo in impianti di discarica in post-gestione. È ragionevole supporre tuttavia che, in futuro, questi sistemi possano trovare una larga applicazione anche in discariche di moderna concezione.

Le performance del sistema pilota presentate nel presente lavoro di tesi sono state utilizzate per il dimensionamento di due sistemi di biofiltrazione (biofiltro e biowindow) che verranno realizzati nell'ambito di un nuovo progetto dimostrativo il cui inizio è previsto per gennaio 2016 (Progetto LIFE RE Mida). I finanziamenti europei ottenuti consentiranno di sviluppare ulteriormente la ricerca fin qui condotta e di ottimizzare l'ingegnerizzazione di tali sistemi. Una parte significativa dei finanziamenti sarà inoltre utilizzata per la diffusione dei risultati la cui principale finalità è quella di promuovere la discussione a livello europeo sui contenuti della Landfill Directive.



## BIBLIOGRAFIA

Adani, F., Lozzi, P., Genevini, P.L., 2001. Determination of biological stability by oxygen uptake on municipal solid waste and derived products. *Compost Science and Utilization*, 9(29), 163-178.

Allen, M.R., Braithwaite, A., Hills, C.C., 1997. Trace organic compounds in landfill gas at seven U.K. waste disposal sites. *Environmental Science and Technology* 31(4), 1054-1061.

Alvarez, F.R., Shaul, G.M., Krishnan, E.R., Perrin, D.L., Rahman, M., 1999. Fate of terpene compounds in activated sludge wastewater treatment systems. *Journal of Air and Waste Management Association*, 49, 734-739.

Angelidaki, I., Alves, M., Campos, L., Bolzonella, D., Borzacconi, L., Guwy, A.J., Kalyuzhnyi, S., Jenicek, P., Van Lier, J.B., 2009. Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. *Water Science and Technology*, 59(5), 927-934.

APAT - Agenzia per la protezione dell'ambiente e per i servizi tecnici, 2001. Metodi analisi del compost. Manuali e Linee Guida 3/2001. Disponibile online: <http://www.isprambiente.gov.it/it/pubblicazioni/manuali-e-linee-guida/metodi-di-analisi-del-compost> [consultato il 11/11/2015].

APAT - Agenzia per la protezione dell'ambiente e per i servizi tecnici, 2003. Metodi di misura delle emissioni olfattive, quadro normativo e campagne di misura. Manuali e Linee Guida 19/2003. Disponibile online: <http://www.isprambiente.gov.it/contentfiles/00003500/3546-mlg-19-2003.pdf> [consultato il 11/11/2015].

APAT- Agenzia per la protezione dell'ambiente e per i servizi tecnici, 2006. Diossine Furani e PCB. Disponibile on-line: [http://www.salute.gov.it/imgs/c\\_17\\_pubblicazioni\\_821\\_allegato.pdf](http://www.salute.gov.it/imgs/c_17_pubblicazioni_821_allegato.pdf) [consultato il 10/10/2015].

Barlaz, M.A., Green, R.B., Chanton, J.P., Goldsmith, C.D., Hater, G.R., 2004. Evaluation of a biologically active cover for mitigation of landfill gas emissions. *Environmental Science and Technology* 38, 4891-4899.

Baubron, J.C., Mathieu, R., Miele, G., 1991. Measurement of gas flows from soil in volcanic areas: the accumulation method. In: *Proc. of International Conference on Active Volcanoes and Risk Mitigation*, Napoli, 1991.

Bertalucci, M., Benacchi, M., Desideri, D., Moi, S., Montagnani, G., Stallone, S., Virgili, G., Bonari, S., Faccin, F., Lippo, G., Calvi, E., Cioni, R., Guidi, M., Innocenti, A., Lelli, M., Leone, G., Mussi M., Raco, B., Scozzari, A., Trifirò, S., 2005. Rapporto finale Progetto ERMAS - Progetto finalizzato al miglioramento del monitoraggio ed alla riduzione delle emissioni gassose rilasciate in atmosfera dalle discariche per RSU. Disponibile on-line: <http://www.westsystems.com/documentation/RapportoFinale.pdf> [consultato il 27/10/2015].

Bockreis, A., Steinberg, I., 2005. Influence of mechanical-biological waste pre-treatment methods on the gas formation in landfills. *Waste Management*, 25, 337-343.

Bogner, J.E., Chanton, J.P., Blake, D., Abichou, T., Powelson, D., 2010. Effectiveness of Florida landfill biocover for reduction of CH<sub>4</sub> and NMHC emissions. *Environ Science and Technology*, 44, 1197-1203.

Bogner, J.E., Sweeney, R.E., Coleman, D., Huitric, R., Ririe, G.T., 1996. Using isotopic and molecular data to model landfill gas processes. *Waste Management and Research* 14, 367-376.

- Borjesson, G., Sundh, I., Svensson, B., 2004. Microbial oxidation of CH<sub>4</sub> at different temperatures in landfill cover soils. *FEMS Microbiology Ecology*, 48, 305-312.
- Brewer, M.S., Cadwallader, K.R., 2004. Overview of odor measurement techniques. *Urbana* 51, 61801. Disponibile online: <http://livestocktrail.illinois.edu/uploads/sowm/papers/p59-74.pdf> [consultato il 02/11/2015].
- Brosseau, J., Heitz, M., 1994. Trace gas compounds from municipal landfill sanitary sites. *Atmospheric Environment*, 28(2), 285-293.
- Cabral, A.R., Moreira, J.F.V., Jugnia, B., 2010. Biocover performance of landfill methane oxidation: experimental results. *Journal of Environment Engineering*, 136, 785-793.
- Cabral, A.R., Tremblay, P., Lefebvre, G., 2004. Determination of the diffusion coefficient of oxygen for a cover system including a pulp and paper by-product. *ASTM Geotechnical Testing Journal*, 27, 184-197.
- Capanema, M.A., Cabana, H., Cabral, A.R., 2014. Reduction of odours in pilot-scale landfill biocovers. *Waste Management*, 34, 770-779.
- Cappelli, L., Sironi, S., Del Rosso, R., Céntola, P., Il Grande, M., 2008. A comparative and critical evaluation of odour assessment methods on a landfill site. *Atmospheric Environment* 44, 7050-7058.
- Carapezza, M.L., Granieri, D., 2004. CO<sub>2</sub> soil flux at Vulcano (Italy): comparison between active and passive methods. *Applied Geochemistry*, 19, 73-88.
- Chanton, J., Abichou, T., Langford, C., Hater, G., Green, R., Goldsmith, D., Swan, N., 2011. Landfill methane oxidation across climate types in the U.S.. *Environmental Science and Technology*, 45(1), 313-319.
- Chiodini, G., Cioni, R., Guidi, M., Raco, B., Marini, L., 1998. Soil CO<sub>2</sub> flux measurements in volcanic and geothermal areas. *Applied Geochemistry*, 13(5), 543-552.
- Chiodini, G., Frondini, F., Raco, B., 1996. Diffuse emission of CO<sub>2</sub> from the Fossa crater, Vulcano Island (Italy). *Bulletin of Volcanology*, 58(1), 41-50.
- Christensen, T.H., Kjeldsen, P., 1995. Landfill emissions and environmental impact: An introduction. In: *Proc. of Sardinia '95, Fifth International Waste Management and Landfill Symposium*, CISA Environmental Engineering Centre, Cagliari, Italy.
- Christensen, T.H., Manfredi, S., Knox, K., 2010a. Landfill: Reactor Landfills, in: Christensen, T.H. (Ed), *Solid Waste Technology & Management*, Volume 2. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, UK, p.772-787.
- Christensen, T.H., Manfredi, S., Kjeldsen, P., 2010b. Landfill: Environmental issues, in: Christensen, T.H. (Ed), *Solid Waste Technology & Management*, Volume 2. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, UK, p.695-708.
- Christophersen, M., Linderod, L., Jensen, P.E., Kjeldsen, P., 2000. Methane oxidation at low temperatures in soil exposed to landfill gas. *Journal of Environmental Quality*, 29, 1989-1997.
- Corti, A., Lombardi, L., Pecorini, I., 2009. Management conditions and diffused gas emission monitoring correlation in four non-hazardous waste landfills. In: *Proc. of Sardinia '09, Twelfth International Waste Management and Landfill Symposium*, CISA Publisher, Cagliari, Italy.
- Czepiel, P.M., Mosher, B., Crill, P.M., Harriss, R.C., 1996. Quantifying the effect of oxidation on landfill methane emissions. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 101(D11), 16721-16729.
- Damiani, A., Gandolla, M., 1992. *Gestione del biogas da discariche controllate*. Ed. Istituto per l'ambiente, Milano.

Davoli, E., Gangai, M.L., Morselli, L., Tonelli, D., 2003. Characterization of odorants emissions from landfills by SPME and GC/MS. *Chemosphere*, 51, 357-368.

De Gioannis, G., Muntoni, A., Ilia, S., 2009. Landfill gas generation after mechanical biological treatment of municipal solid waste. Estimation of gas generation rate constants. *Waste Management*, 29, 1026-1034.

Dincer, F., Odabasi, M., Muezzinoglu, A., 2006. Chemical characterization of odorous gasses at a landfill site by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography*, 1122, 22-229.

Dincer, F., Muezzinoglu, A., 2006. Chemical characterization of odors due to some industrial and urban facilities in Izmir, Turkey. *Atmospheric Environment*, 40, 4210-4219.

Duan, Z., Lu, W., Li, D., Wang, H., 2014. Temporal variation of trace compound emission on the working surface of a landfill in Beijing, China. *Atmospheric Environment*, 88, 230-238.

EEA – European Environmental Agency, 2015a. Technical Report 19/2015: Annual European Union greenhouse gas inventory 1990-2013 and inventory report 2015, Submission to the UNFCCC Secretariat. Disponibile online: <http://www.eea.europa.eu/publications/european-union-greenhouse-gas-inventory-2015> [consultato il 15/11/2015].

EEA – European Environmental Agency, 2015b. Trends and projection in Europe 2015 - Tracking progress towards Europe's climate and energy targets. Disponibile online: <http://www.eea.europa.eu/publications/trends-and-projections-in-europe-2015> [consultato il 15/11/2015].

EEA – European Environmental Agency, 2015c. Technical Report 8/2015: European Union emission inventory report 1990-2013 under the UNECE Convention on Large-range Transboundary Air Pollution (LRTAP). Disponibile online: <http://www.eea.europa.eu/publications/lrtap-emission-inventory-report> [consultato il 15/11/2015].

Einola, J.K.M., Kettunen, R.H., Rintala, J.A., 2007. Responses of methane oxidation to temperature and water content in cover soil of a boreal landfill. *Soil Biology and Biochemistry*, 39, 1156-1164.

Einola, J.-K.M., Sormunen, K.M., Rintala, J.A., 2008. Methane oxidation in a boreal climate in experimental landfill composed from mechanically-biologically treated waste. *Science of the Total Environment*, 407, 67-83.

Einola, J., Sormunen, K., Lensu, A., Leiskallio, A., Ettala, M., Rintala, J., 2009. Methane oxidation at a surface-sealed boreal landfill. *Waste Management*, 29(7), 2105–2120.

Eitzer, B.D., 1995. Emissions of volatile organic chemicals from municipal solid waste composting facilities. *Environmental Science and Technology*, 29, 896-902.

Eklund, B., Anderson, E.P., Walker, B.L., Burrows, D.B., 1998. Characterization of landfill gas composition at the Fresh Kills municipal solid-waste landfill. *Environmental Science and Technology*, 32, 2233-2237.

El-Fadel, M., Findikakis, A.N., Leckie, J.O., 1997. Environmental impacts of solid waste landfilling. *Journal of Environmental Management*, 50, 1-25.

Eurostat, 2015. Municipal waste generation and treatment, by type of treatment method. Disponibile online: <http://ec.europa.eu/eurostat/en/data/database> [consultato il 11/11/2015].

Fang, J., Yang, N., Cen, D.Y., Shao, L.M., He, P.J., 2012. Odor compounds from different sources of landfill: Characterization and source identification. *Waste Management* 32, 1401-1410.

Fang, J., Lu, F., Zhang, H., Shao, L., He, P., 2015. Odor compounds released from different zones of two adjacent waste treatment facilities: Interactive influence and source identification. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 65, 1446-455.

Felske, C., Haubrichs, R., Widmann, R., 2005. Engineering strategies for efficient methane oxidation in landfill cover liners and biofilter system. In: *Proc. Sardinia '05, Tenth International Waste Management and Landfill Symposium*, CISA Environmental Sanitary Engineering Centre, Cagliari, Italy.

Fischer, C., Maurice, C., Lagerkvist, A., 1999. Gas emission from landfills: an overview of issues and research needs, in: *Swedish Environmental Protection Agency, AFR-Report 264*. Disponibile online: <https://www.naturvardsverket.se/Documents/publikationer/afr-r-264-se.pdf?pid=4393> [consultato il 11/11/2015].

Frechen, F.B., 1995. A new model for estimation of odour emissions from landfill and composting facilities. In: *Proc. of Sardinia '95, Fifth International Waste Management and Landfill Symposium*, CISA Publisher, Cagliari, Italy.

Fricke, K., Santen, H., Wallmann, R., 2005. Comparison of selected aerobic and anaerobic procedures for MSW treatment. *Waste Management*, 25, 799-810.

Gallerini, G., 2007. Applicazione della geostatistica ai siti contaminati. *Rifiuti Solidi*, 21(4).

Gebert, J., Groengroeft, A., Miehlich, G., 2003. Kinetics of microbial landfill methane oxidation in biofilters. *Waste Management*, 23, 609-619.

Gebert, J., Groengroeft, A., 2006. Passive landfill gas emission - Influence of atmospheric pressure and implications for the operation of methane-oxidising biofilters. *Waste Management*, 26, 245-251.

Gebert, J., Rower, I.U., Scharff, H., Roncato, D.L. C., Cabral, A.R., 2011. Can soil gas profiles be used to assess microbial CH<sub>4</sub> oxidation in landfill covers? *Waste Management*, 31, 987-994.

Gebert, J., Harms, C., Steinert, B., 2015. Full-scale implementation of methane oxidation windows on a mono-landfill: technical design and monitoring concept. In: *Proc. of Sardinia '15, Fifteenth International Waste Management and Landfill Symposium*, CISA Publisher, Cagliari, Italy.

Gostelow, P., Parsons, S.A., Stuetz, R.M., 2000. Odour measurement for sewage treatment works. *Water Research*, 35(3), 579-597.

Groengroeft, A., Gebert, J., Berger, K., Melchior, S., 2009. Optimization of landfill cover properties with regard to water balance and methane oxidation. In: *Proc. Sardinia '09, Twelfth International Waste Management and Landfill Symposium*, CISA Environmental Sanitary Engineering Centre, Cagliari, Italy.

Hanson, R.S., Hanson, T.E., 1996. Methanotrophic Bacteria. *Microbiological reviews* 439-471.

He, P., Yang, N., Fang, W., Lu, F., Shao, L., 2011. Interaction and independence on methane oxidation of landfill cover soil among three impact factors: water, oxygen and ammonium. *Frontiers of environmental science and engineering in China*, 5(2), 175-185.

He, R., Xia, FF., Wang, J., Pan, CL., Fang, CR., 2011. Characterization of adsorption removal of hydrogen sulphide by waste biocover soil, an alternative landfill cover. *Journal of Hazardous Materials*, 186, 773-778.

Hilger, H.A., Cranford, D.F., Barlaz, M., 2000. Methane oxidation and microbial exopolymer production in landfill cover soil. *Soil Biology and Biochemistry*, 32, 457-467.

Hilger, H., Bogner, J., Adams, B., Hamm, J., Besnard, F., Bodrossy, L., Oliver, J.D., 2007. Bio-tarp: developing a methanotrophic alternative daily cover to reduce landfill methane emissions. In: *Proc. of*



Sardinia '07, Eleventh International Waste Management and Landfill Symposium, CISA Publisher, Cagliari, Italy.

Hrad, M., Huber-Humer, M., Wimmer, B., Reichenauer, T., 2012. Design of top covers supporting aerobic in situ stabilization of old landfills - An experimental simulation in lysimeters. *Waste Management*, 32, 2324-2335.

Huber-Humer, M., 2004. Abatement of landfill methane emissions by microbial oxidation in biocovers made of compost. Ph.D. thesis, University of Natural Resources and Applied Life Science, Institute of Waste Management, Vienna, A.

Huber-Humer, M., Gebert, J., Hilger, H., 2008. Biotic systems to mitigate landfill methane emissions. *Waste Management and Research*, 26, 33-46.

Hurst, C., Longhurst, P., Pollard, S., Smith, R., Jefferson, B., Gronow, J., 2005. Assessment of municipal waste compost as a daily cover material for odour control at landfill sites. *Environmental Pollution*, 135(1), 171-177.

IPCC-Intergovernmental Panel on Climate Change, Working Group I, 2013a. Climate Change 2013: The Physical Science Basis, in: Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Disponibile online: <http://www.ipcc.ch/report/ar5/wg1/> [consultato il 12/09/2014].

IPCC-Intergovernmental Panel on Climate Change, Working Group III, 2013b. Climate Change 2013: Mitigation of Climate Change, in: Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Disponibile online: <http://www.ipcc.ch/report/ar5/wg3/> [consultato il 12/09/2014].

IPCC-Intergovernmental Panel on Climate Change, Working Group III, 2007. Climate Change 2007: Mitigation of Climate Change, in: Fourth Assessment Report: Climate Change 2007 (AR4). Disponibile online:

[https://www.ipcc.ch/publications\\_and\\_data/publications\\_ipcc\\_fourth\\_assessment\\_report\\_wg3\\_report\\_mitigation\\_of\\_climate\\_change.htm](https://www.ipcc.ch/publications_and_data/publications_ipcc_fourth_assessment_report_wg3_report_mitigation_of_climate_change.htm) [consultato il 16/11/2015].

ISPRA - Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale, 2015. Rapporto Rifiuti Urbani - Edizione 2015. Disponibile online: <http://www.isprambiente.gov.it/it/pubblicazioni/rapporti/rapporto-rifiuti-urbani-edizione-2015> [consultato il 11/11/2015].

Jones, H.A., Nedwell, D.B., 1993. Methane emission and methane oxidation in landfill cover soil. *FEMS Microbiology Letters*, 102, 185-195.

Jungnia, L.B., Cabral, A.R., Greer, C.W., 2008. Biotic methane oxidation within an instrumented experimental landfill cover. *Ecological Engineering*, 33, 102-109.

Kim, K., Baek, S.O., Choi, Y., Sunwoo, Y., Jeon, E., Hong, J.H., 2006. The emissions of major aromatic VOC as landfill gas from urban landfill sites in Korea. *Environmental Monitoring and Assessment*, 118, 407-422.

Kim, K.-H., Pal, R., Ahn, J.-W., Kim, Y.H., 2009. Food decay and offensive odorants: a comparative analysis among three types of food. *Waste Management*, 29, 1265-1273.

Kjeldsen, P., 1996. Landfill gas migration in soil, in: Christensen, T.H., Cossu R., Stegmann, R. (Eds) *Landfilling of Waste: Biogas*. E & FN SPON, London, UK, p. 88-132.

Kjeldsen, P., Fredenslund, A.M., Scheutz, C., Lemming, G., 2007. Engineered biocovers – passive mitigation systems for landfill gas: status of the demonstration project BIOCOVE. In: Lechner, P. (ed.):

Waste matters. Integratin views. Proc. 2nd BOKU Waste Conference 2007, Vienna, 133-142, facultas.wuv, Vienna, Austria.

Komilis, D.P., Ham, R.K., Park, J.K., 2004. Emission of volatile organic compounds during composting of municipal solid wastes. *Water Research*, 38, 1707-1714.

Kong, J.Y., Bai, Y., Su, Y., Yao, Y.J., He, R., 2014. Effects of trichloroethylene on community structure and activity of methanotrophs in landfill cover soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 78, 118–127.

Laudaud, S., Helinck, S., Bonnarne, P., 2008. Formation of volatile sulfur compounds and metabolism of methionine and other sulfur compounds in fermented food. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 77, 1191-1205.

Leikam, K., Stengmann, R., 1999. Influence of mechanical-biological pre-treatment of municipal solid waste on landfill behaviour. *Waste Management and Research*, 17(6), 424-429.

Liu, Y., Lu, W., Li, D., Guo, H., Caicedo, L., Wang, C., Xu, S., Wang, H., 2015. Estimation of volatile compounds emission rates from the working face of a large anaerobic landfill in China using a wind tunnel system. *Atmospheric Environment*, 111, 213-221.

Lombardi, L., Carnevale, E., Corti, A., 2006. Greenhouse effect reduction and energy recovery from waste landfill. *Energy*, 31, 3208-3219.

Lornage, R., Redon, E., Laiger, T., Hébé, I., Carré, J., 2007. Performance of a low cost MBT prior to landfilling: Study of the biological treatment of size reduced MSW without mechanical sorting. *Waste Management*, 27, 1755-1764.

Manfredi, S., Christensen, T.H., 2009. Environmental assessment of solid waste landfilling technologies by means of LCA-modelling. *Waste management* 29, 32-43.

Mao, I.F., Chen, M.R., Wang, L., Chen, M.L, Lai, S.C., Tsai, C.J., 2012. Method development for determining the malodour source and pollution in industrial park. *Science of the Total Environment*, 437, 270-275.

Matthews, E., Themelis, N.J., 2007. Potential for reducing global methane emissions from landfills 2000-2030. In: Proc. of Sardinia '07, Eleventh International Waste Management and Landfill Symposium, CISA Environmental Engineering Centre, Cagliari, Italy.

Mor, S., De Visscher, A., Ravidra, K., Dahiya, R.P., Chandra, A., Van Cleemput, O., 2006. Induction of enhanced methane oxidation in compost: temperature and moisture response. *Waste Management*, 26, 381-388.

Nagata, Y., 2003. Measurement of odor threshold by triangle odor bag method. *Odor Measurement Review*, Japan Environmental Sanitation Centre. Disponibile online: [https://www.env.go.jp/en/air/odor/measure/02\\_3\\_2.pdf](https://www.env.go.jp/en/air/odor/measure/02_3_2.pdf) [consultato il 13/11/2015].

Nicell, J.A., 2009. Assessment and regulation of odour impacts. *Atmospheric Environment*, 43, 196-206.

Parker, T., Dottridge, J., Kelly, S., 2002. Investigation of the composition and emissions of trace components in Landfill Gas, R&D Technical Report P1-438/TR, Environmental agency UK. Disponibile online: <http://gassim.co.uk/documents/P1-438-TR%20Composition%20of%20Trace%20Components%20in%20LFG.pdf> [consultato il 18/10/2015].

Pecorini, I., 2010. Sistemi di monitoraggio delle emission diffuse di biogas da scarica per la ottimizzazione del Sistema di gestione. Ph.D. thesis, Università degli Studi di Firenze, Dipartimento di Energetica "Sergio Stecco", Firenze, I.

Pecorini, I., Corti, A., 2011. Efficiency of different types of landfill covers and comparison of CH<sub>4</sub> emission monitoring campaigns. In: Proc. of Sardinia '11, Thirteenth International Waste Management and Landfill Symposium, CISA Publisher, Cagliari, Italy.

Pecorini, I., Olivieri, T., Bacchi, D., Paradisi, A., Lombardi, L., Corti, A., Carnevale, E., 2012. Evaluation of gas production in an industrial anaerobic digester by means of Biochemical Methane Potential of Organic Municipal Solid Waste Components. In: Proc. of ECOS 2012, 25th international conference on efficiency, cost, optimization, simulation and environmental impact of energy systems, Perugia, Italy.

Pierucci, P., Porazzi, E., Martinez, M.P., Adani, F., Carati, C., Rubino, F.M., Colombi, A., Calcaterra, E., Benfenati, E., 2005. Volatile organic compounds produced during the aerobic biological processing of municipal solid waste in a pilot plant. *Chemosphere*, 59, 423-430.

Ponsá, S., Gea, T., Alerm, L., Cerezo, J., Sanchez, A., 2008. Comparison of aerobic and anaerobic stability indices through a MSW biological treatment process. *Waste Management* 28, 2735-2742.

Powelson, D.K., Chanton, J., Abichou, T., Morales, J., 2006. Methane oxidation in water-spreading and compost biofilters. *Waste Management and Resources*, 24, 528-536.

Primè, A., Christensen, S., 1997. Seasonal and spatial variation of methane oxidation in a Danish spruce forest. *Soil Biology and Biochemistry*, 29(8), 1165-1172.

Raco, B., Scozzari, A., Guidi, M., Lelli, M., Lippo, G., 2005. Comparison of two non-invasive methodologies to monitor diffuse biogas emissions from MSW landfills soil: a case study. In: Proc. of Sardinia '05, Tenth International Waste Management and Landfill Symposium, CISA Publisher, Cagliari, Italy.

Raco, B., Battaglini, R., Lelli, M., 2010. Gas emission into the atmosphere from controlled landfills: an example from Legoli landfill (Tuscany, Italy). *Environmental Science and Pollution Research* 17 (6), 1197-1206.

Regione Toscana, 2014. Piano di Indirizzo Territoriale con valenza di Piano. Disponibile on-line: <http://www.regione.toscana.it/-/pit-con-valenza-di-piano-paesaggistico-adozione-d-c-r-n-58-del-02-luglio-2014> [consultato il 27/10/2015].

Rettenberger, G., Stegmann, R., 1996. Landfill Gas Composition, in: Christensen, T.H., Cossu R., Stegmann, R. (Eds) *Landfilling of Waste: Biogas*. E & FN SPON, London, UK, p. 51-59.

Roncato, C.D.L., Cabral, A.R., 2012. Evaluation of methane oxidation efficiency of two biocovers: field and laboratory results. *Journal of Environment Engineering*, 138, 163-173.

Ruth, J.H., 1986. Odor threshold and irritation levels of several chemical substances: a review. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 47(3), A-147 - A-151.

Röwer, I.U., Geck, C., Gebert, J., Pfeiffer, E.M., 2011. Spatial variability of soil gas concentration and methane oxidation capacity in landfill covers. *Waste Management* 31, 926-934.

Sadasivam, B.Y., Reddy, K.R., 2014. Landfill methane oxidation in soil and bio-based cover systems. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technologies*, 13, 79-107.

Sadowska-Rociek, A., Kurdziel, M., Szczepaniec-Cieciak, E., Riesenmey, C., Vaillant, H., Batton-Hubert, M., Piejko, K., 2009. Analysis of odorous compounds at municipal landfill sites. *Waste Management and Research*, 27, 966-975.

Saquing, J.M., Chanton, J.P., Yazdani, R., Barlaz, M.A., Scheutz, C., Blake, D.R., Imhoff, P.T., 2014. Assessing methods to estimate emission of non-methane organic compounds from landfills. *Waste Management* 34, 2260-2270.

Scaglia, B., Orzi, V., Artola, A., Font, X., Davoli, E., Sanchez, A., Adani, F., 2011. Odours and volatile organic compounds emitted from municipal solid waste at different stage decomposition and relationship with biological stability. *Bioreource Technology*, 102, 4638-4645.

Scharff, H., Kok, B., From, A.H., 2007. The role of sustainable landfill in future waste management systems. In: *Proc. of Sardinia '07, Twelfth International Waste Management and Landfill Symposium*, CISA Environmental Engineering Centre, Cagliari, Italy.

Scheutz, C., 2002. Attenuation of methane and trace organics in landfill soil covers. Ph.D. thesis, Technical University of Denmark, Environment & Resources DTU, Lyngby, Denmark, DK.

Scheutz, C., Bogner, J., Chanton, J., Blake, D., Morcet, M., Kjeldsen, P., 2003. Comparative oxidation and net emissions of methane and selected non- methane organic compounds in landfill cover soils. *Environmental Science and Technology*, 37, 5150-5158.

Scheutz, C., Mosbaek, H., Kjeldsen, P., 2004. Attenuation of methane and volatile organic compounds in landfill soil covers. *Journal of Environmental Quality*, 33(1), 61-71.

Scheutz, C., Bogner, J., Chanton, J.P., Blake, D., Morcet, M., Aran, C., Kjeldse, P., 2008. Atmospheric emissions and attenuation of non-methane organic compounds in cover soils at a French landfill. *Waste Management* 28, 1892-1908.

Scheutz, C., Bogner, J.E., De Visscher, A., Gebert, J., Hilger, H. A., Huber-Humer, M., Spokas, K., 2009. Microbial methane oxidation processes and technologies for mitigation of landfill gas emissions. *Waste Management and Research*, 27, 409-455.

Scheutz, C., Fredenslund, A.M., Chanton, J., Pedersen, G.B., Kjeldsen, P., 2011. Mitigation of methane emission from Faske landfill using a biowindow system. *Waste Management*, 31, 1018-1028.

Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., Imboden, D.M., 1993. *Environmental organic chemistry*. Ed. John Wiley and Sons, New York.

Sichel, H.S., 1987. Some advances in Lognormal Theory. In *Proc. of APCOM 87, Twentieth International Symposium on the Application of Computers and Mathematics in the Mineral Industries*. Volume 3: Geostatistics. Johannesburg, 1987.

Sinclair, A.J., 1974. Selection of threshold values in geochemical data using probability graphs. *Journal of Geochemical Exploration* 3, 129-149.

Sironi, S., Cappelli, L., Centola, P., Del Rosso, R., Il Grande, M., 2005. Odour emission factors for assessment and prediction of Italian MSW landfills odour impact. *Atmospheric Environment*, 39, 5387 - 5394.

Sistema Informativo Regionale Ambientale della Toscana - SIRA, 2015. Banca dati Suolo, Elenco Siti interessati da procedimento di bonifica (D.G.R.T. 301/2010). Consultabile online: <http://sira.arpat.toscana.it/apex/f?p=SISBON:REPORT:0> [consultato il 16/11/2015]

Smet, E., Van Langenhove, H., De Bo, I., 1999. The emission of volatile compounds during the aerobic and the combined anaerobic/aerobic composting of biowaste. *Atmospheric Environment*, 33, 1295-1303.

Smith, A., Brown, K., Ogilvie, S., Rutshton, K., Bates, J., 2001. Waste management options and climate change, Final report to the European Commission, DG Environment. Disponibile online: [http://ec.europa.eu/environment/waste/studies/pdf/climate\\_change.pdf](http://ec.europa.eu/environment/waste/studies/pdf/climate_change.pdf) [consultato il 19/09/2015].

Sormunen, K., Einola, J., Ettala, M., Rintala, J., 2008. Leachate and gaseous emissions from initial phase of landfilling mechanically and mechanically-biologically treated municipal solid waste residuals. *Bioresource Technology*, 99, 2399-2409.

Spokas, K.A., Bogner, J.E., 2011. Limits and dynamics of methane oxidation in landfill cover soils. *Waste Management*, 31, 823-832.

Staley, B.F., Xu, F., Cowie, S.J., Barlaz, M.A., Hater, G.R., 2006. Release of trace organic compounds during the decomposition of municipal solid waste components. *Environmental Science and Technology*, 40, 5984-5991.

Stern, J.C., Chanton, J., Abichou, T., Powelson, D., Yuan, L., Escoriza, S., Bogner, J., 2007. Use of a biologically active cover to reduce landfill methane emissions and enhance methane oxidation. *Waste Management* 27, 1248–1258.

Streese, J., Stegmann, R., 2003. Microbial oxidation of methane from old landfills in biofilters. *Waste Management*, 23, 573-580.

Stuetz, R.M., Fenner, R.A., Engin, G., 1999. Assessment of odours from sewage treatment works by an electronic nose, H<sub>2</sub>S analysis and olfactometry. *Water Research*, 33(2), 453-461.

Su, Y., Zhang, X., Wei, X.M., Kong, J.Y., Xia, F.F., Li, W., He, R., 2014. Evaluation of simultaneous biodegradation of methane and toluene in landfill covers. *Journal of Hazardous Materials*, 274, 367–375.

Su, Y., Pei, J., Tian, B., Fan, F., Tang, M., Li, W., He, R., 2015. Potential application of biocover soils to landfills for mitigating toluene emission. *Journal of Hazardous Materials*, 299, 18-26.

Tassi, F., Montegrossi, G., Vaselli, O., Liccioli, C., Moretti, S., Nisi, B., 2009. Degradation of C-2-C-15 volatile organic compounds in a landfill cover soil. *Science of the Total Environment*, 407, 4513-4525.

Technical Adaptation Committee, 2013. Guidance on landfill gas control. Disponibile online: <http://ec.europa.eu/environment/waste/landfill/pdf/guidance%20on%20landfill%20gas.pdf> [consultato il 15/11/2015]

Tonani, F., Miele, G., 1991. Methods for measuring flow of carbon dioxide through soils in volcanic setting. In: *Proc. of International Conference on Active Volcanoes and Risk Mitigation*, Napoli, 1991.

Trégourès, A., Beneito, A., Berne, P., Gonze, M.A., Sabroux, J.C., Savanne, D., Pokryszka, Z., Tauziède, C., Cellier, P., Laville, P., Milward, R., Arnaud, A., Levy, F., Burkhalter, R., 1999. Comparison of seven methods for measuring methane flux at a municipal solid waste landfill site. *Waste Management and Research*, 17(6), 453-458.

Troiani, L., 2003. Criteri di stima della concentrazione di fondo di metalli e metalloidi nei suoli dei siti di interesse nazionale, APAT. Disponibile on-line: [http://www.isprambiente.gov.it/contentfiles/00003000/3092-troiani.zip/at\\_download/file](http://www.isprambiente.gov.it/contentfiles/00003000/3092-troiani.zip/at_download/file) [consultato il 15/10/2015].

U.S. EPA - United States Environmental Protection Agency, 1995. Determination of Landfill Gas Composition and Pollutant Emission Rates at Fresh Kills Landfill. Disponibile on-line: <http://www.epa.gov/nscep> [consultato il 28/10/2015].

U.S. EPA - United States Environmental Protection Agency, 2002. Calculating upper confidence limits for exposure point concentrations at hazardous waste sites. Disponibile on-line: <http://itrcweb.org/FileCabinet/GetFile?fileID=6873> [consultato il 28/10/2015].

Varel, V.H., 2002. Carvacrol and thymol reduce swine waste odor and pathogens: stability of oils. *Current Microbiology*, 44, 38-43.

Wilshusen, J.H., Hettiaratchi, J.P.A., De Visscher, A., Saint-Fort, R., 2004. Methane oxidation and formation of EPS in compost: effect of oxygen concentration. *Environmental Pollution*, 129, 305-314.

Wu, T., Wang, X., Li, D., Yi, Z., 2010. Emission of volatile organic sulfur compounds (VOSCs) during aerobic decomposition of food wastes. *Atmospheric Environment*, 44, 5065-5071.

Xu, Q., Townsend, T., Reinhart, D., 2010. Attenuation of hydrogen sulphide at construction and demolition debris landfills using alternative cover materials. *Waste Management*, 30, 660-666.

Zou, S.C., Lee, S.C., Chan, C.Y., Ho, K.F., Wang, X.M., Chan, L.Y., Zhang, Z.X., 2003. Characterization of ambient volatile organic compounds at a landfill site in Guangzhou, South China. *Chemosphere*, 51, 1015-1022.

## INDICE DELLE TABELLE E DELLE FIGURE

Tabella 1.1: Composizione del gas di discarica in fase metanogenica stabile e in condizioni anomale (valori fra parentesi), componenti principali (Damiani e Gandolla, 1992).....	5
Tabella 1.2: Composti in traccia nel gas di discarica (El-Fadel et al., 1997) .....	6
Tabella 1.3: Caratteristiche degli impatti derivanti dalle emissioni incontrollate del gas di discarica (Fischer C. et al., 1999).....	9
Tabella 1.4: Soglia olfattiva di alcuni composti in traccia da letteratura scientifica.....	16
Tabella 1.5: Lista delle linee guida alla gestione del gas di discarica degli Stati Membri.....	23
Tabella 1.6: Sintesi degli studi in campo di sistemi di biofiltrazione pilota.....	28
Tabella 2.1: Caratteristiche tecniche dell'impianto di recupero energetico del gas di discarica .....	35
Tabella 2.2: Concentrazioni limite alle emissioni dell'impianto di recupero energetico del gas di discarica .....	35
Tabella 2.3: Caratteristiche tecniche delle emissioni dell'impianto di selezione RSU .....	36
Tabella 2.4: Concentrazioni limite alle emissioni dell'impianto di recupero energetico del gas di discarica .....	36
Tabella 2.5: Identificazione delle sorgenti emissive oggetto di studio e identificativo dei punti di campionamento.....	37
Tabella 2.6: Cronoprogramma delle attività .....	38
Tabella 2.7: Dimensione del prototipo sperimentale della camera di accumulo.....	41
Tabella 2.8: Metodiche di campionamento e tecniche analitiche utilizzate per la caratterizzazione delle emissioni superficiali.....	49
Tabella 2.9: Metodiche di campionamento e tecniche analitiche utilizzate per la caratterizzazione delle della componente convogliata del gas di discarica.....	49
Tabella 2.10: Metodiche di campionamento e tecniche analitiche utilizzate per la caratterizzazione delle emissioni convogliate prodotte dall'impianto di selezione dei RSU.....	51
Tabella 2.11: Metodiche di campionamento e tecniche analitiche utilizzate per la caratterizzazione delle emissioni convogliate prodotte dall'impianto di captazione e recupero energetico del gas di discarica.....	51
Tabella 2.12: Temperatura, pressione atmosferica e precipitazioni nel periodo di campionamento .....	53
Tabella 2.13: Temperatura, pressione atmosferica e precipitazioni nel periodo di campionamento, 8:00 - 20:00 .....	54
Tabella 2.14: Analisi dei dati anemologici durante il periodo di monitoraggio (15/06/2015 - 21/06/2015).....	55
Tabella 2.15: Condizioni operative dei moduli di discarica (estratto dalla autorizzazione dell'impianto) .....	55
Tabella 2.16: Condizioni operative dell'impianto di estrazione e recupero del gas di discarica con riferimento alle attività sperimentali.....	56
Tabella 2.17: Parametri statistici delle popolazioni, Sezione esaurita VD .....	58
Tabella 2.18: Parametri statistici delle popolazioni ottenute con l'analisi di Sinclair flussi di CH <sub>4</sub> , Sezione esaurita VD .....	61
Tabella 2.19: Parametri statistici delle popolazioni ottenute con l'analisi di Sinclair flussi di CO <sub>2</sub> , Sezione esaurita VD .....	62
Tabella 2.20: Parametri statistici delle popolazioni, L3 .....	63
Tabella 2.21: Parametri statistici delle popolazioni ottenute con l'analisi di Sinclair flussi di CH <sub>4</sub> , L3 .....	66
Tabella 2.22: Parametri statistici delle popolazioni ottenute con l'analisi di Sinclair flussi di CO <sub>2</sub> , L3 .....	67
Tabella 2.23: Parametri statistici delle popolazioni, L4 .....	68
Tabella 2.24: Parametri statistici delle popolazioni ottenute con l'analisi di Sinclair flussi di CH <sub>4</sub> , L4 .....	71
Tabella 2.25: Parametri statistici delle popolazioni ottenute con l'analisi di Sinclair flussi di CO <sub>2</sub> , L4 .....	72
Tabella 2.26: Parametri statistici delle popolazioni, L5 .....	73
Tabella 2.27: Parametri statistici delle popolazioni ottenute con l'analisi di Sinclair flussi di CH <sub>4</sub> , L5 .....	76

Tabella 2.28: Parametri statistici delle popolazioni ottenute con l'analisi di Sinclair flussi di CO <sub>2</sub> , L5 .....	77
Tabella 2.29: Parametri statistici delle popolazioni, L6 .....	78
Tabella 2.30: Parametri statistici delle popolazioni ottenute con l'analisi di Sinclair flussi di CH <sub>4</sub> , L6 .....	81
Tabella 2.31: Parametri statistici delle popolazioni ottenute con l'analisi di Sinclair flussi di CO <sub>2</sub> , L6 .....	82
Tabella 2.32: Parametri statistici dei flussi esterni .....	83
Tabella 2.33: Parametri statistici delle popolazioni, campionamenti interni .....	86
Tabella 2.34: Stima del flusso di gas di scarica emesso .....	89
Tabella 2.35: Stima del coefficiente di captazione .....	89
Tabella 2.36: Punti di campionamento caratterizzazione emissioni superficiali .....	90
Tabella 2.37: Sunto degli analiti rilevati - Caratterizzazione delle emissioni superficiali .....	91
Tabella 2.38: Caratterizzazione del gas di scarica .....	92
Tabella 2.39: Analisi statistica delle concentrazioni di Idrocarburi alifatici [μg/m <sup>3</sup> ] per specie - Caratterizzazione delle emissioni superficiali .....	95
Tabella 2.40: Analisi statistica delle concentrazioni di Idrocarburi alifatici [μg/m <sup>3</sup> ] per campione- Caratterizzazione delle emissioni superficiali .....	95
Tabella 2.41: Analisi statistica delle concentrazioni di Idrocarburi aromatici [μg/m <sup>3</sup> ] per specie - Caratterizzazione delle emissioni superficiali .....	97
Tabella 2.42: Analisi statistica delle concentrazioni di Idrocarburi aromatici [μg/m <sup>3</sup> ] per campione- Caratterizzazione delle emissioni superficiali .....	98
Tabella 2.43: Analisi statistica delle concentrazioni di composti organo-alogenati [μg/m <sup>3</sup> ] per specie - Caratterizzazione delle emissioni superficiali .....	99
Tabella 2.44: Analisi statistica delle concentrazioni di composti organoalogenati [μg/m <sup>3</sup> ] per campione- Caratterizzazione delle emissioni superficiali .....	100
Tabella 2.45: Analisi statistica delle concentrazioni di composti ossigenati [μg/m <sup>3</sup> ] per specie - Caratterizzazione delle emissioni superficiali .....	102
Tabella 2.46: Analisi statistica delle concentrazioni di composti ossigenati [μg/m <sup>3</sup> ] per campione- Caratterizzazione delle emissioni superficiali .....	103
Tabella 2.47: Analisi statistica delle concentrazioni di composti solforati [μg/m <sup>3</sup> ] per specie - Caratterizzazione delle emissioni superficiali .....	104
Tabella 2.48: Analisi statistica delle concentrazioni di composti solforati [μg/m <sup>3</sup> ] per campione- Caratterizzazione delle emissioni superficiali .....	104
Tabella 2.49: Analisi statistica delle concentrazioni di composti azotati [μg/m <sup>3</sup> ] per specie - Caratterizzazione delle emissioni superficiali .....	106
Tabella 2.50: Analisi statistica delle concentrazioni di silossani [μg/m <sup>3</sup> ] per specie - Caratterizzazione delle emissioni superficiali .....	106
Tabella 2.51: Analisi statistica delle concentrazioni di terpeni per specie - Caratterizzazione delle emissioni superficiali .....	107
Tabella 2.52: Analisi statistica delle concentrazioni di terpeni per campione- Caratterizzazione delle emissioni superficiali .....	107
Tabella 2.53: Sunto delle concentrazioni di odore rilevate - Caratterizzazione delle emissioni superficiali .....	110
Tabella 2.54: Metodi statistici per il trattamento dei dati inferiori al limite di rilevabilità (Troiani, 2003) .....	113
Tabella 2.55: Stima dei flussi specifici dei composti in traccia - Caratterizzazione delle emissioni superficiali (CONTINUA) .....	114
Tabella 2.56: Stima del flusso specifico delle sostanze odorigene - Caratterizzazione delle emissioni superficiali ...	116
Tabella 2.57: Stima delle emissioni diffuse dalle coperture - Caratterizzazione delle emissioni superficiali .....	116



Tabella 2.58: Condizioni di campionamento- Caratterizzazione delle emissioni convogliate, impianto di selezione dei RSU .....	117
Tabella 2.59: Sunto degli analiti rilevati - Caratterizzazione delle emissioni convogliate, impianto di selezione dei RSU .....	118
Tabella 2.60: Concentrazioni rilevate dei VOC - Caratterizzazione delle emissioni convogliate, impianto di selezione dei RSU .....	119
Tabella 2.61: Stima delle emissioni convogliate E1 e E2 - Caratterizzazione delle emissioni convogliate, impianto di selezione dei RSU .....	121
Tabella 2.62: Condizioni di campionamento- Caratterizzazione delle emissioni convogliate, impianto di recupero energetico del gas di scarica.....	121
Tabella 2.63: Sunto degli analiti rilevati - Caratterizzazione delle emissioni convogliate, impianto di recupero energetico del gas di scarica .....	123
Tabella 2.64: Concentrazioni rilevate dei VOC - Caratterizzazione delle emissioni convogliate, impianto di recupero energetico del gas di scarica.....	123
Tabella 2.65: Stima delle emissioni convogliate A1, A2, A3 e A4 - Caratterizzazione delle emissioni convogliate, impianto di recupero energetico del gas di scarica .....	124
Tabella 2.66: Riassunto della caratterizzazione emissiva delle sorgenti.....	125
Tabella 2.67: Indici di correlazione di Pearson fra le diverse specie di composti osmogeni (n=10).....	126
Tabella 3.1: Caratterizzazione delle emissioni prodotte dai rifiuti oggetto di studio .....	140
Tabella 3.2: Sunto delle caratteristiche dei rifiuti oggetto di indagine, da schede per l'omologazione dei rifiuti conferiti in discarica .....	142
Tabella 3.3: Condizioni meteorologiche rilevate durante i campionamenti .....	144
Tabella 3.4: Tabella riassuntiva dei conferimenti dei rifiuti oggetto di studio con riferimento alle giornate di campionamento .....	145
Tabella 3.5: Flussi emissivi rilevati nella I giornata di misura .....	146
Tabella 3.6: Flussi emissivi rilevati nella II giornata di misura .....	147
Tabella 3.7: Flussi emissivi rilevati nella III giornata di misura .....	149
Tabella 3.8: Stima del flusso emissivo da utilizzare sui banchi prova .....	151
Tabella 3.9: Caratterizzazione dei substrati utilizzati nei test di metanazione, primo set di prove .....	152
Tabella 3.10: Risultati dei test di metanazione, test sulle 8 ore, primo set di prove .....	152
Tabella 3.11: Caratterizzazione dei substrati utilizzati nei test di metanazione, secondo set di prove .....	154
Tabella 3.12: Risultati dei test di metanazione, test sulle 8 ore, secondo set di prove.....	154
Tabella 3.13: Condizioni di conferimento dei campioni FOS1 e FOS2 utilizzati nei banchi prova aerobici .....	156
Tabella 3.14: Caratteristiche dei campioni di FOS1 e FOS2 utilizzati nei banchi prova aerobici .....	156
Tabella 3.15: Analisi delle emissioni e delle temperature superficiali rilevate durante il banco prova aerobico, FOS1 .....	157
Tabella 3.16: Analisi delle emissioni e delle temperature superficiali rilevate durante il banco prova aerobico, FOS2 .....	158
Tabella 3.17: Condizioni di conferimento dei campioni FOS1 e FOS2 utilizzati nei banchi prova aerobici .....	160
Tabella 3.18: Caratteristiche dei campioni FOS1 e FOS2 utilizzati nei banchi prova anaerobici .....	160
Tabella 3.19: Analisi delle emissioni e delle temperature superficiali rilevate durante il banco prova anaerobico, FOS1 .....	161
Tabella 3.20: Analisi delle emissioni e delle temperature superficiali rilevate durante il banco prova anaerobico, FOS2 .....	162
Tabella 3.21: Caratteristiche del campione di fanghi civili FC6 .....	167
Tabella 3.22: Caratteristiche del biogas analizzato .....	167
Tabella 3.23: Concentrazioni di acido acetico, ammoniaca e idrogeno solforato, campioni di bianco [mg/m <sup>3</sup> ].....	167

Tabella 3.24: Concentrazioni dei composti ossigenati, campioni di bianco.....	168
Tabella 3.25: Concentrazioni dei composti idrocarburici, campioni di bianco .....	169
Tabella 3.26: Concentrazioni di terpeni, campioni di bianco.....	169
Tabella 3.27: Concentrazioni dei composti organoalogenati, campioni di bianco .....	170
Tabella 3.28: Concentrazioni dei composti solforati, campioni di bianco .....	171
Tabella 3.29: Concentrazioni di acido acetico, ammoniaca e idrogeno solforato, flussi emessi dai banchi prova aerobici [mg/m <sup>3</sup> ] .....	172
Tabella 3.30: Concentrazioni dei composti ossigenati, flussi emessi dai banchi prova aerobici .....	172
Tabella 3.31: Concentrazioni dei composti idrocarburici, flussi emessi dai banchi prova aerobici.....	173
Tabella 3.32: Concentrazioni di terpeni, flussi emessi dai banchi prova aerobici .....	174
Tabella 3.33: Concentrazioni dei composti organoalogenati, flussi emessi dai banchi prova aerobici .....	174
Tabella 3.34: Concentrazioni dei composti solforati, flussi emessi dai banchi prova aerobici.....	175
Tabella 3.35: Concentrazioni di acido acetico, ammoniaca e idrogeno solforato, flussi emessi dai banchi prova anaerobici [mg/m <sup>3</sup> ].....	176
Tabella 3.36: Concentrazioni dei composti ossigenati, flussi emessi dai banchi prova anaerobici .....	176
Tabella 3.37: Concentrazioni dei composti idrocarburici, flussi emessi dai banchi prova anaerobici.....	177
Tabella 3.38: Concentrazioni di terpeni, flussi emessi dai banchi prova anaerobici .....	177
Tabella 3.39: Concentrazioni dei composti organoalogenati, flussi emessi dai banchi prova anaerobici .....	178
Tabella 3.40: Concentrazioni dei composti solforati, flussi emessi dai banchi prova anaerobici.....	179
Tabella 3.41: Indici di correlazione di Pearson fra le diverse specie di composti osmogeni (n=10).....	187
Tabella 3.42: Indici respirometrici reali e potenziali dei campioni di FOS utilizzati.....	190
Tabella 3.43: Caratteristiche del campione di FOS2 utilizzato nei banchi prova aerobici per lo studio del parametro umidità .....	191
Tabella 3.44: Condizioni di conferimento del campione di FOS2 utilizzato nei banchi prova aerobici per lo studio del parametro umidità .....	191
Tabella 3.45: Analisi delle emissioni e delle temperature superficiali rilevate durante sul banco prova per lo studio del parametro umidità, FOS2.....	194
Tabella 3.46: Concentrazioni di acido acetico, ammoniaca e idrogeno solforato, banco prova per lo studio del parametro umidità .....	195
Tabella 3.47: Concentrazioni dei composti ossigenati, banco prova per lo studio del parametro umidità .....	195
Tabella 3.48: Concentrazioni dei composti idrocarburici, banco prova per lo studio del parametro umidità .....	196
Tabella 3.49: Concentrazioni di terpeni, banco prova per lo studio del parametro umidità .....	197
Tabella 3.50: Concentrazioni dei composti organoalogenati, banco prova per lo studio del parametro umidità .....	197
Tabella 3.51: Concentrazioni dei composti solforati, banco prova per lo studio del parametro umidità .....	198
Tabella 3.52: Confronto fra le sostanze osmogene emesse dai banchi prova .....	199
Tabella 4.1: Caratteristiche dei materiali biofiltranti utilizzati per la realizzazione del sistema di bio-coperture pilota	206
Tabella 4.2: Analisi delle caratteristiche dei media biofiltranti durante il monitoraggio del breve periodo .....	215
Tabella 4.3: Analisi dei flussi di metano rilevati sulle bio-coperture pilota [moliCH <sub>4</sub> /m <sup>2</sup> giorno] .....	220
Tabella 4.4: Analisi dei flussi di CO <sub>2</sub> rilevati sulle bio-coperture pilota [moliCO <sub>2</sub> /m <sup>2</sup> giorno] .....	221
Tabella 4.5: Caratteristiche dei test in colonna effettuati .....	224
Figura 1.1: Ripartizione percentuale della gestione dei rifiuti urbani nell'UE, anno 2013 (da ISPRA, 2015, elaborazioni su dati Eurostat).....	2
Figura 1.2: Smaltimento in discarica dei rifiuti urbani, anni 2002-2014 (da ISPRA, 2015). .....	2
Figura 1.3: Evoluzione della composizione del gas di discarica nel tempo (Christensen e Kjeldsen, 1995).....	4

Figura 1.4: Impatti potenziali dagli impianti di discarica, scala di impatto (Kjeldsen, 1996) .....	8
Figura 1.5: Emissioni serra 2013 e riduzione percentuale delle emissioni serra per stato membro (without LULUCF, with indirect CO <sub>2</sub> , Elaborazione dati EEA, 2015a).....	10
Figura 1.6: Emissioni serra ed emissioni di CH <sub>4</sub> per settore emissivo al 2013 (Elaborazione dati EEA, 2015a).....	11
Figura 1.7: Emissioni CH <sub>4</sub> 2013 e riduzione percentuale delle emissioni di CH <sub>4</sub> per stato membro per il settore 5.A - Solid Waste Disposal (Elaborazione dati EEA, 2015a) .....	12
Figura 1.8: Andamento e proiezioni delle emissioni serra 1990 -2030 per settore fra quelli compresi nella Effort Sharing Decision (EEA, 2015a).....	13
Figura 1.9: Smaltimento pro capite di RUB per Regione, anno 2014 (ISPRA, 2015).....	22
Figura 2.1: Inquadramento del polo impiantistico, immagine satellitare Google Earth 8/11/2013 .....	33
Figura 2.2: Immagini dell'apparato di misura utilizzato per la rilevazione dei flussi di gas di discarica emessi dalle coperture.....	43
Figura 2.3: Punti di campionamento definiti per la stima dei flussi emessi dalle coperture .....	44
Figura 2.4: Perimetrazione delle superfici monitorate. ....	44
Figura 2.5: Massa e flusso entrante e uscente dalla camera di accumulo (U.S. EPA, 1995) .....	47
Figura 2.6: Immagini dell'apparato di misura utilizzato per la rilevazione dei composti in traccia emessi dalle coperture .....	48
Figura 2.7: Andamento della temperatura e delle pressione atmosferica durante il periodo di campionamento .....	53
Figura 2.8: Velocità e direzione del vento durante il periodo di monitoraggio (15/06/2015 - 21/06/2015).....	54
Figura 2.9: Istogramma delle popolazioni flussi di CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> , Sezione esaurita VD.....	58
Figura 2.10: Istogramma delle popolazioni LnFlussi di CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> , Sezione esaurita VD.....	59
Figura 2.11: Curva della probabilità cumulata dei LnFlussi di CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> ed individuazione punti di flesso, Sezione esaurita VD .....	59
Figura 2.12: Box-plot per l'individuazione degli outliers, Sezione esaurita VD.....	60
Figura 2.13: Analisi di Sinclair con validazione flussi di CH <sub>4</sub> , Sezione esaurita VD .....	61
Figura 2.14: Analisi di Sinclair con validazione flussi di CO <sub>2</sub> , Sezione esaurita VD .....	62
Figura 2.15: Istogramma delle popolazioni flussi di CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> , L3 .....	63
Figura 2.16: Istogramma delle popolazioni LnFlussi di CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> , L3 .....	64
Figura 2.17: Curva della probabilità cumulata LnFlussi di CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> ed individuazione punti di flesso, Lotto - L3 .....	65
Figura 2.18: Box-plot per l'individuazione degli outliers, L3 .....	65
Figura 2.19: Analisi di Sinclair con validazione flussi di CH <sub>4</sub> , L3.....	66
Figura 2.20: Analisi di Sinclair con validazione flussi di CO <sub>2</sub> , L3.....	67
Figura 2.21: Istogramma delle popolazioni flussi di CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> , L4 .....	68
Figura 2.22: Istogramma delle popolazioni LnFlussi di CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> , L4 .....	69
Figura 2.23: Curva della probabilità cumulata LnFlussi di CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> ed individuazione punti di flesso, L4 .....	69
Figura 2.24: Box-plot per l'individuazione degli outliers, L4 .....	70
Figura 2.25: Analisi di Sinclair con validazione flussi di CH <sub>4</sub> , L4.....	71
Figura 2.26: Analisi di Sinclair con validazione flussi di CO <sub>2</sub> , L4.....	72
Figura 2.27: Istogramma delle popolazioni flussi di CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> , L5 .....	73
Figura 2.28: Istogramma delle popolazioni LnFlussi di CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> , L5 .....	74
Figura 2.29: Curva della probabilità cumulata LnFlussi di CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> ed individuazione punti di flesso, L5 .....	74
Figura 2.30: Box-plot per l'individuazione degli outliers, L5 .....	75
Figura 2.31: Analisi di Sinclair con validazione flussi di CH <sub>4</sub> , L5.....	76
Figura 2.32: Analisi di Sinclair con validazione flussi di CO <sub>2</sub> , L5.....	77
Figura 2.33: Istogramma delle popolazioni flussi di CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> , L6 .....	78

Figura 2.34: Istogramma delle popolazioni LnFlussi di CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> , L6 .....	79
Figura 2.35: Curva della probabilità cumulata LnFlussi di CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> ed individuazione punti di flesso, L6 .....	79
Figura 2.36: Box-plot per l'individuazione degli outliers, L6 .....	80
Figura 2.37: Analisi di Sinclair con validazione flussi di CH <sub>4</sub> , L6.....	81
Figura 2.38: Analisi di Sinclair con validazione flussi di CO <sub>2</sub> , L6 .....	82
Figura 2.39: Istogramma delle popolazioni flussi di CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> , Punti esterni .....	84
Figura 2.40: Cartogramma dei flussi di CH <sub>4</sub> rilevati .....	85
Figura 2.41: Cartogramma dei flussi di CO <sub>2</sub> rilevati .....	86
Figura 2.42: Variogramma del logaritmo naturale dei valori di flusso di CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> rilevati e modello matematico scelto (linea blu) .....	87
Figura 2.43: Carta di isoflusso, CH <sub>4</sub> .....	88
Figura 2.44: Carta di isoflusso, CO <sub>2</sub> .....	88
Figura 2.45: Composizione del gas di scarica, Componenti maggiori e composti in traccia .....	91
Figura 2.46: Distribuzione relativa dei differenti gruppi di VOC - Caratterizzazione delle emissioni superficiali .....	93
Figura 2.47: Concentrazioni Idrocarburi alifatici - Caratterizzazione delle emissioni superficiali.....	96
Figura 2.48: Concentrazioni Idrocarburi aromatici - Caratterizzazione delle emissioni superficiali .....	98
Figura 2.49: Concentrazioni Composti Organo-alogenati - Caratterizzazione delle emissioni superficiali.....	101
Figura 2.50: Concentrazioni Composti Ossigenati - Caratterizzazione delle emissioni superficiali.....	103
Figura 2.51: Concentrazioni Composti Solforati - Caratterizzazione delle emissioni superficiali .....	105
Figura 2.52: Concentrazioni Terpeni - Caratterizzazione delle emissioni superficiali .....	108
Figura 2.53: Diagramma triangolare Idrocarburi aromatici-alifatici catena lunga-alifatici catena corta - Caratterizzazione delle emissioni superficiali .....	109
Figura 2.54: Diagramma triangolare composti solforati (dimetilsolfuro) - composti organo-alogenati (cis-1,2 dicloroetilene) - composti ossigenati (aldeide acetica) - Caratterizzazione delle emissioni superficiali .....	110
Figura 2.55: Sunto delle concentrazioni di odore rilevate - Caratterizzazione delle emissioni superficiali .....	111
Figura 2.56: Diagramma triangolare composti a bassa soglia olfattiva dimetilsolfuro - alfa-pinene - valeraldeide - Caratterizzazione delle emissioni superficiali.....	112
Figura 2.57: Diagramma triangolare acetone - toluene - etanolo - confronto fra le sorgenti emissive .....	126
Figura 2.58: Bi-plot analisi delle relazioni fra le concentrazioni rilevate e le sorgenti emissive.....	128
Figura 3.1: Apparato strumentale utilizzato per i test di metanazione.....	135
Figura 3.2: Schema del banco prova .....	138
Figura 3.3: Immagini delle prove condotte, operazioni di misura e di riempimento del reattore.....	139
Figura 3.4: Protocollo di misura dei flussi di CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> (a) e delle temperature superficiali (b) .....	140
Figura 3.5: Andamento dei flussi emissivi e della pressione atmosferica rilevati nella I giornata di misura .....	146
Figura 3.6: Flusso medio stimato nella I giornata di misura .....	147
Figura 3.7: Andamento dei flussi emissivi e della pressione atmosferica rilevati nella II giornata di misura .....	148
Figura 3.8: Flusso medio stimato nella II giornata di misura .....	148
Figura 3.9: Andamento dei flussi emissivi e della pressione atmosferica rilevati nella II giornata di misura .....	149
Figura 3.10: Flusso medio stimato nella III giornata di misura .....	150
Figura 3.11: immagini delle coperture analizzate presenti in area di coltivazione nella III giornata di misura .....	150
Figura 3.12: Correlazione fra la pressione ed la media dei flussi massimi rilevati nelle giornate di campionamento. ....	151
Figura 3.13: Andamento delle produzioni di biogas in condizioni controllate sulle 24 ore, primo set di prove .....	153
Figura 3.14: Composizione del gas campionato dopo 24 ore di incubazione, test di metanazione .....	153
Figura 3.15: Andamento delle produzioni di biogas in condizioni controllate sulle 24 ore, secondo set di prove .....	155
Figura 3.16: Dati rilevati sul banco prova aerobico, FOS1 .....	157

Figura 3.17: Dati rilevati sul banco prova aerobico, FOS2.....	158
Figura 3.18: Confronto fra i banchi prova aerobici dei campioni FOS1 e FOS2 .....	159
Figura 3.19: Dati rilevati sul banco prova anaerobico, FOS1 .....	161
Figura 3.20: Dati rilevati sul banco prova anaerobico, FOS2 .....	162
Figura 3.21: Confronto fra i banchi prova anaerobici dei campioni FOS1 e FOS2 .....	163
Figura 3.22: Confronto fra le temperature rilevate nei banchi prova (1/2).....	164
Figura 3.23: Confronto fra i flussi di CO <sub>2</sub> emessi dai banchi prova .....	166
Figura 3.24: Concentrazioni di acido acetico, confronto risultati .....	180
Figura 3.25: Concentrazioni di ammoniaca, confronto risultati .....	181
Figura 3.26: Concentrazioni di idrogeno solforato, confronto risultati .....	182
Figura 3.27: Concentrazioni di acetone (composti ossigenati), confronto risultati.....	182
Figura 3.28: Concentrazioni degli xileni (composti aromatici), confronto risultati .....	183
Figura 3.29: Concentrazioni di toluene (composti aromatici), confronto risultati .....	184
Figura 3.30: Concentrazioni di dimetilsolfuro (composti solforati), confronto risultati .....	185
Figura 3.31: Concentrazioni di limonene (composti terpenici), confronto risultati .....	186
Figura 3.32: Concentrazioni di alfa-pinene (composti terpenici), confronto risultati .....	186
Figura 3.33: Distribuzione relativa dei differenti gruppi di VOC rilevate nelle emissioni prodotte dai campioni di rifiuto oggetto di indagine.....	187
Figura 3.34: Bi-plot delle concentrazioni di VOC rilevate nelle emissioni prodotte dai campioni di rifiuti oggetto di indagine .....	188
Figura 3.35: Bi-plot delle concentrazioni di VOC rilevate nelle emissioni prodotte dai campioni di FOS utilizzati nei banchi prova .....	189
Figura 3.36: Dati rilevati sul banco prova per lo studio del parametro umidità, FOS2.....	193
Figura 3.37: Confronto fra le temperature rilevate nei banchi prova (2/2).....	194
Figura 4.1: Inquadramento dell'impianto di discarica che ha ospitato il Progetto RECORE, immagine satellitare Google Earth 30/08/2014 .....	204
Figura 4.2: Immagine dell'area di conferimento e dell'impianto di bio-coperture pilota .....	205
Figura 4.3: Sezione dell'impianto pilota.....	206
Figura 4.4: Immagini fasi costruttive dell'impianto pilota .....	207
Figura 4.5: Schema funzionale ed Immagini del reattore colonna .....	208
Figura 4.6: Andamento della temperatura e della pressione atmosferica durante i monitoraggi di breve periodo .....	213
Figura 4.7: Umidità relativa e precipitazioni rilevate durante i monitoraggi del breve periodo.....	214
Figura 4.8: Profili delle concentrazioni medie di CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> e O <sub>2</sub> - breve periodo.....	216
Figura 4.9: Profili delle concentrazioni medie di CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> e O <sub>2</sub> - lungo periodo .....	217
Figura 4.10: Profili della temperatura, del rapporto CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> e delle concentrazioni di H <sub>2</sub> S - breve periodo .....	219
Figura 4.11: Profili della temperatura, del rapporto CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> e delle concentrazioni di H <sub>2</sub> S - lungo periodo .....	220
Figura 4.12: Efficienze di ossidazione del metano .....	222
Figura 4.13: Efficienze di ossidazione stimate a partire dai flussi emissivi rilevati .....	223
Figura 4.14: Profili delle concentrazioni, test in colonna .....	225
Figura 4.15: Efficienze di ossidazione del metano stimate nei test in colonna.....	226



## ALLEGATO 1: Stima dei flussi di CH<sub>4</sub> e di CO<sub>2</sub> emessi dalle coperture

Discarica Esaurita - V									
CH <sub>4</sub>		CO <sub>2</sub>			CH <sub>4</sub>		CO <sub>2</sub>		
ID	flusso moli/m <sup>2</sup> day	Coef. Corr.	flusso moli/m <sup>2</sup> day	Coef. Corr.	ID	flusso moli/m <sup>2</sup> day	Coef. Corr.	flusso moli/m <sup>2</sup> day	Coef. Corr.
I1	0.03	1.00	0.50	0.95	I134	0.03	1.00	0.27	0.90
I10	0.03	1.00	0.03	1.00	I135	0.03	1.00	0.29	0.92
I114	0.41	0.67	0.45	0.92	I136	0.03	1.00	2.59	1.00
I116	0.03	1.00	0.18	0.96	I137	0.03	1.00	0.22	0.84
I118	0.03	1.00	1.22	1.00	I138	0.03	1.00	1.29	1.00
I12	0.03	1.00	0.81	0.99	I143	0.03	1.00	0.37	0.94
I120	0.45	0.68	0.76	0.99	I145	0.03	1.00	1.77	1.00
I122	0.03	1.00	0.03	1.00	I147	0.03	1.00	1.03	0.99
I124	0.03	1.00	0.03	1.00	I160	0.03	1.00	0.16	0.76
I126	0.03	1.00	0.27	0.99	I161	0.03	1.00	0.10	0.73
I127	5.67	1.00	6.93	0.99	I162	0.03	1.00	0.22	0.88
I14	0.52	0.86	0.27	0.98	I163	0.03	1.00	0.06	0.54
I142	0.03	1.00	0.22	0.99	I164	0.03	1.00	0.22	0.85
I144	0.40	0.55	2.79	0.97	I169	0.03	1.00	0.10	0.58
I146	0.03	1.00	0.25	0.89	I171	0.03	1.00	0.21	0.84
I148	0.03	0.58	0.03	1.00	I179	0.03	1.00	0.03	0.30
I150	0.03	1.00	1.01	0.94	I180	0.54	0.88	1.29	0.99
I152	0.03	1.00	0.03	1.00	I181	0.03	1.00	0.09	0.64
I154	0.03	1.00	0.03	1.00	I182	0.03	1.00	0.16	0.76
I166	0.03	1.00	0.03	1.00	I183	0.03	1.00	0.03	1.00
I168	1.56	0.81	1.69	0.99	I188	0.63	0.92	1.62	0.89
I17	1.24	0.99	1.37	0.99	I195	0.03	1.00	0.26	0.89
I172	0.87	0.94	0.03	1.00	I196	0.03	1.00	0.17	0.79
I174	1.78	0.78	2.05	0.99	I197	0.03	1.00	0.16	0.67
I18	3.77	0.91	5.37	1.00	I20	0.03	1.00	0.10	0.42
I185	0.71	0.99	0.83	0.98	I203	0.03	1.00	0.12	0.65
I187	0.33	0.98	0.45	0.92	I207	0.03	1.00	0.09	0.56
I189	13.73	0.99	15.02	0.92	I208	0.03	1.00	0.10	0.71
I191	0.91	0.65	0.80	0.99	I209	0.03	1.00	0.26	0.99
I192	4.44	0.99	5.87	0.98	I21	0.03	1.00	0.20	0.82
I200	0.20	0.92	0.33	0.98	I213	0.03	1.00	0.23	0.74
I202	0.03	0.97	0.03	1.00	I22	0.03	1.00	0.35	0.92
I204	0.03	1.00	0.03	1.00	I28	0.03	1.00	0.28	0.94
I211	0.65	0.63	0.73	1.00	I30	0.03	1.00	0.06	0.41
I26	0.94	0.92	0.14	0.95	I32	0.46	0.99	0.75	1.00

Discarica Esaurita - V									
CH <sub>4</sub>		CO <sub>2</sub>		CH <sub>4</sub>		CO <sub>2</sub>			
ID	flusso moli/m <sup>2</sup> day	Coef. Corr.	flusso moli/m <sup>2</sup> day	Coef. Corr.	ID	flusso moli/m <sup>2</sup> day	Coef. Corr.	flusso moli/m <sup>2</sup> day	Coef. Corr.
I27	0.87	0.93	0.76	0.98	I40	0.03	1.00	0.16	0.74
I29	0.03	1.00	0.28	0.93	I41	0.03	1.00	0.73	0.98
I31	0.28	0.71	0.26	0.98	I42	0.03	1.00	0.11	0.59
I33	0.15	0.74	0.10	0.63	I43	0.03	1.00	0.69	0.96
I35	0.03	1.00	0.03	1.00	I44	0.03	1.00	0.13	0.71
I37	0.03	1.00	0.24	0.80	I45	0.03	1.00	0.14	0.78
I53	0.03	1.00	0.03	1.00	I46	0.03	1.00	0.06	0.36
I55	0.03	1.00	1.31	0.99	I47	0.03	1.00	0.20	0.82
I57	0.03	1.00	0.78	0.98	I48	0.03	1.00	0.42	0.96
I59	0.03	1.00	0.34	0.99	I58	0.03	1.00	0.18	0.89
I61	0.21	0.47	0.25	0.90	I60	0.03	1.00	0.09	0.50
I63	0.44	0.71	1.31	1.00	I62	0.03	1.00	0.45	0.96
I65	0.03	1.00	1.58	0.99	I64	0.03	1.00	0.06	0.49
I67	0.03	1.00	0.79	0.98	I72	0.03	1.00	0.36	0.96
I70	0.03	1.00	0.13	0.73	I73	0.03	1.00	0.26	0.89
I8	0.58	0.79	0.81	0.97	I74	0.03	1.00	0.21	0.86
I85	0.03	1.00	0.19	0.84	I75	0.03	1.00	0.23	0.83
I87	4.33	0.92	6.31	0.97	I76	0.03	1.00	0.03	1.00
I89	0.03	1.00	0.11	0.94	I77	0.03	1.00	0.24	0.87
I9	2.60	0.99	4.18	1.00	I78	0.03	1.00	0.23	0.91
I91	0.03	1.00	0.03	1.00	I79	0.03	1.00	0.03	1.00
I93	0.03	1.00	0.63	0.99	I80	0.03	1.00	0.24	0.89
I95	0.28	0.94	0.32	0.98	I81	0.03	1.00	0.02	0.16
I97	0.03	1.00	0.03	1.00	I82	0.03	1.00	0.18	0.80
I24	0.03	1.00	0.03	1.00	I88	0.03	1.00	0.25	0.83
I52	0.03	1.00	0.03	1.00	I90	0.03	1.00	0.50	0.96
I99	0.03	1.00	0.03	1.00	I92	0.03	1.00	1.77	0.99
I126	0.03	1.00	0.03	1.00	I94	0.03	1.00	0.81	0.94
I170	0.03	1.00	0.03	1.00	I96	0.03	1.00	0.39	0.83
I214	0.03	1.00	0.03	1.00	I121	0.03	1.00	0.55	0.97
I103	0.03	1.00	0.31	0.92					
I104	0.03	1.00	0.10	0.71					
I105	0.03	1.00	0.03	1.00					
I106	0.03	1.00	0.03	1.00					
I107	0.03	1.00	0.17	0.67					
I108	0.03	1.00	0.03	1.00					
I109	0.03	1.00	0.03	1.00					
I110	0.03	1.00	0.03	1.00					
I111	0.03	1.00	0.28	0.89					
I117	0.03	1.00	0.03	1.00					



Discarica Esaurita - V									
CH <sub>4</sub>		CO <sub>2</sub>		CH <sub>4</sub>		CO <sub>2</sub>		CO <sub>2</sub>	
ID	flusso moli/m <sup>2</sup> day	Coef. Corr.	flusso moli/m <sup>2</sup> day	Coef. Corr.	ID	flusso moli/m <sup>2</sup> day	Coef. Corr.	flusso moli/m <sup>2</sup> day	Coef. Corr.
I119	0.03	1.00	0.24	0.86					
Lotto 3 - L3									
CH <sub>4</sub>		CO <sub>2</sub>		CH <sub>4</sub>		CO <sub>2</sub>		CO <sub>2</sub>	
ID	flusso moli/m <sup>2</sup> day	Coef. Corr.	flusso moli/m <sup>2</sup> day	Coef. Corr.	ID	flusso moli/m <sup>2</sup> day	Coef. Corr.	flusso moli/m <sup>2</sup> day	Coef. Corr.
I215	2.39	0.94	4.33	0.99	I292	0.03	1.00	0.04	0.66
I216	0.03	1.00	2.66	0.99	I293	0.03	1.00	0.54	0.99
I217	0.03	1.00	0.03	1.00	I294	0.03	1.00	0.03	1.00
I218	0.03	1.00	0.03	1.00	I295	0.03	1.00	0.03	1.00
I219	0.03	1.00	27.12	0.96	I296	0.03	1.00	0.52	0.99
I220	0.03	1.00	0.15	0.95	I297	0.03	1.00	0.03	1.00
I221	0.03	1.00	0.36	0.94	I298	0.03	1.00	1.22	1.00
I222	0.03	1.00	0.03	1.00	I299	0.03	1.00	0.03	1.00
I223	0.03	1.00	0.21	0.70	I300	0.03	1.00	0.11	0.60
I224	0.03	1.00	0.03	1.00	I301	0.03	1.00	2.26	0.99
I225	0.03	1.00	0.25	0.97	I302	0.03	1.00	0.43	0.97
I226	1.24	0.57	1.12	0.99	I303	0.03	1.00	0.50	0.92
I227	0.03	1.00	0.03	1.00	I304	0.03	1.00	1.83	0.98
I228	0.03	1.00	0.03	1.00	I305	0.03	1.00	5.12	0.99
I229	30.99	0.96	52.87	0.98	I306	0.03	1.00	0.91	1.00
I230	0.03	1.00	0.18	0.82	I307	0.03	1.00	0.03	1.00
I231	0.03	1.00	1.14	0.99	I308	0.03	1.00	0.34	0.97
I232	0.03	1.00	0.47	0.90	I309	0.03	1.00	0.79	0.99
I233	0.03	1.00	2.65	1.00	I310	0.03	1.00	1.00	0.99
I234	0.03	1.00	0.03	1.00	I311	1.03	0.57	1.11	0.99
I235	0.03	1.00	0.03	1.00	I312	0.03	1.00	1.04	0.99
I236	0.03	1.00	0.03	1.00	I313	0.03	1.00	0.37	0.98
I237	0.03	1.00	0.13	0.89	I314	0.03	1.00	0.45	0.99
I238	0.03	1.00	0.61	0.93	I315	0.03	1.00	0.53	0.99
I239	0.03	1.00	0.03	1.00	I316	0.03	1.00	0.18	0.77
I240	0.03	1.00	0.22	0.78	I317	0.03	1.00	0.03	1.00
I241	0.03	1.00	2.39	0.99	I318	0.03	1.00	1.72	1.00
I242	0.03	1.00	0.32	0.97	I319	0.03	1.00	0.98	0.98
I243	0.80	0.94	0.03	1.00	I320	33.97	1.00	35.50	1.00
I244	0.03	1.00	0.03	1.00	I321	1.61	0.53	0.15	0.88
I245	0.03	0.33	1.38	0.99	I322	0.03	1.00	0.68	0.99
I246	0.03	1.00	0.03	1.00	I323	0.03	1.00	0.03	1.00
I247	0.03	1.00	0.36	0.93	I324	0.03	1.00	0.31	0.92

Lotto 3 - L3									
CH <sub>4</sub>		CO <sub>2</sub>		CH <sub>4</sub>		CO <sub>2</sub>			
ID	flusso moli/m <sup>2</sup> day	Coef. Corr.	flusso moli/m <sup>2</sup> day	Coef. Corr.	ID	flusso moli/m <sup>2</sup> day	Coef. Corr.	flusso moli/m <sup>2</sup> day	Coef. Corr.
I248	0.03	1.00	0.03	1.00	I325	0.03	1.00	0.03	1.00
I249	0.03	1.00	2.70	0.98	I326	0.03	1.00	0.85	0.99
I250	0.03	1.00	0.63	0.96	I327	0.03	1.00	0.32	0.99
I251	0.03	1.00	0.19	0.81	I328	0.03	1.00	0.73	0.97
I252	0.03	1.00	0.03	1.00	I329	0.03	1.00	1.11	0.99
I253	0.03	1.00	0.07	0.86	I330	0.03	1.00	0.03	1.00
I254	0.03	1.00	6.75	0.99	I331	0.03	1.00	0.03	1.00
I255	0.03	1.00	0.75	0.98	I332	0.03	1.00	0.03	1.00
I256	0.03	1.00	0.03	1.00	I333	0.03	1.00	0.12	0.80
I257	0.03	1.00	0.03	1.00	I334	0.03	1.00	0.15	0.92
I258	0.03	1.00	6.32	0.99	I335	0.03	1.00	3.51	0.97
I259	0.03	1.00	0.14	0.74	I336	0.52	0.89	0.84	1.00
I260	0.03	1.00	0.03	1.00	I337	0.03	1.00	0.28	0.79
I261	0.03	1.00	0.03	1.00	I338	0.03	1.00	0.13	0.83
I262	0.03	1.00	0.03	1.00	I339	0.03	1.00	3.06	0.99
I263	0.03	1.00	1.60	0.98	I340	0.03	1.00	0.65	0.98
I264	0.03	1.00	0.03	1.00	I341	0.03	1.00	0.65	0.98
I265	0.03	1.00	0.23	0.85	I539	0.03	1.00	0.82	1.00
I266	0.03	1.00	0.03	1.00	I565	0.03	1.00	0.41	0.98
I267	0.03	1.00	0.03	1.00	I566	0.03	1.00	0.46	0.99
I268	0.03	1.00	0.20	0.76	I585	0.03	1.00	0.03	1.00
I269	0.03	1.00	1.47	0.99	I586	0.70	0.43	0.35	0.96
I270	0.41	0.88	2.10	1.00	I587	0.03	1.00	0.84	0.99
I271	0.03	1.00	9.15	0.95	I591	0.03	1.00	2.37	1.00
I272	0.03	1.00	0.19	0.80	I489	0.79	0.90	1.60	0.98
I273	0.03	1.00	0.03	1.00	I290	0.03	1.00	1.35	0.97
I274	0.03	1.00	0.03	1.00	I291	0.03	1.00	0.46	0.98
I275	0.03	1.00	2.44	1.00	I283	0.03	1.00	0.03	1.00
I276	0.03	1.00	0.20	0.96	I284	0.03	1.00	0.03	1.00
I277	0.03	1.00	0.03	1.00	I285	0.03	1.00	0.55	0.99
I278	0.03	1.00	4.84	0.99	I286	0.03	1.00	0.03	1.00
I279	0.03	1.00	0.11	0.95	I287	0.03	1.00	2.40	1.00
I280	0.03	1.00	0.48	0.98	I288	0.03	1.00	0.20	0.96
I281	0.03	1.00	0.03	1.00	I289	0.03	1.00	0.03	1.00
I282	0.03	1.00	0.03	1.00					

Lotto 4 - L4									
CH <sub>4</sub>		CO <sub>2</sub>		CH <sub>4</sub>		CO <sub>2</sub>			
ID	flusso moli/m <sup>2</sup> day	Coef. Corr.	flusso moli/m <sup>2</sup> day	Coef. Corr.	ID	flusso moli/m <sup>2</sup> day	Coef. Corr.	flusso moli/m <sup>2</sup> day	Coef. Corr.
I342	0.03	1.00	0.03	1.00	I394	0.03	1.00	0.54	0.98
I343	0.03	1.00	0.24	0.91	I395	0.03	1.00	0.63	0.99
I344	0.03	1.00	1.06	0.99	I396	0.03	1.00	0.03	1.00
I345	0.03	1.00	0.74	0.98	I397	0.03	1.00	0.35	0.94
I346	0.03	1.00	0.09	0.59	I398	0.03	1.00	3.62	1.00
I348	0.03	1.00	3.43	1.00	I399	0.03	1.00	1.66	1.00
I349	0.03	1.00	0.77	0.97	I400	0.03	1.00	1.57	1.00
I350	0.03	1.00	0.27	0.84	I401	0.03	1.00	0.26	0.94
I351	0.03	1.00	0.57	0.84	I402	0.03	1.00	2.89	1.00
I352	0.66	0.64	2.94	0.99	I403	0.03	1.00	1.84	1.00
I353	0.03	1.00	0.15	0.90	I404	0.03	1.00	3.75	1.00
I354	0.03	1.00	0.59	0.97	I405	0.03	1.00	2.29	1.00
I355	0.03	1.00	0.13	0.93	I406	0.03	1.00	0.48	0.96
I356	0.03	1.00	0.31	0.97	I407	0.03	1.00	0.39	0.97
I357	0.03	1.00	9.08	1.00	I408	0.03	1.00	0.67	0.99
I358	0.03	1.00	0.17	0.63	I409	0.03	1.00	1.24	0.99
I363	0.03	1.00	6.14	1.00	I410	0.03	1.00	0.85	0.98
I370	4.20	0.96	0.03	1.00	I411	0.03	1.00	2.71	1.00
I371	2.28	0.96	0.41	0.99	I412	0.03	1.00	2.22	1.00
I372	0.41	0.54	1.17	0.99	I413	0.03	1.00	2.09	0.97
I373	0.03	1.00	2.46	0.99	I414	0.03	1.00	0.56	0.92
I374	0.44	0.48	0.56	0.98	I415	0.03	1.00	1.83	1.00
I375	0.50	0.49	1.90	0.98	I416	0.03	1.00	2.08	1.00
I376	0.03	1.00	0.31	0.92	I417	0.03	1.00	2.12	1.00
I377	0.03	1.00	4.70	0.96	I418	0.03	1.00	1.02	0.99
I378	0.03	1.00	4.86	1.00	I419	0.03	1.00	0.14	0.80
I379	0.03	1.00	0.45	0.93	I420	0.03	1.00	2.20	1.00
I380	0.03	1.00	0.42	0.98	I421	0.03	1.00	0.54	0.98
I381	0.03	1.00	0.29	0.95	I422	0.03	1.00	0.41	0.98
I382	0.03	1.00	0.03	1.00	I423	0.03	1.00	0.16	0.76
I383	0.03	1.00	1.93	0.99	I424	0.03	1.00	0.16	0.85
I384	0.03	1.00	3.66	1.00	I425	0.03	1.00	0.22	0.92
I385	0.03	1.00	0.03	1.00	I426	0.03	1.00	0.14	0.78
I386	0.03	1.00	3.19	0.99	I427	0.03	1.00	0.22	0.91
I387	0.03	1.00	0.44	0.92	I428	1.39	0.76	0.79	0.97
I388	0.03	1.00	0.29	0.89	I429	1.78	0.83	0.55	0.94
I389	0.03	1.00	0.19	0.89	I430	1.05	0.70	1.09	0.99
I390	0.03	1.00	0.13	0.76	I431	0.03	1.00	0.03	1.00
I391	0.03	1.00	1.23	1.00	I432	0.03	1.00	1.39	1.00

Lotto 4 - L4									
CH <sub>4</sub>			CO <sub>2</sub>		CH <sub>4</sub>			CO <sub>2</sub>	
ID	flusso moli/m <sup>2</sup> day	Coef. Corr.	flusso moli/m <sup>2</sup> day	Coef. Corr.	ID	flusso moli/m <sup>2</sup> day	Coef. Corr.	flusso moli/m <sup>2</sup> day	Coef. Corr.
I392	0.03	1.00	1.46	1.00	I433	0.03	1.00	1.63	0.99
I393	0.03	1.00	0.62	0.98	I434	0.98	0.63	4.38	0.99
I437	0.03	1.00	0.33	0.94	I435	0.03	1.00	0.33	0.95
I438	0.03	1.00	0.12	0.71	I436	0.03	1.00	1.05	0.75

Lotto 5 - L5									
CH <sub>4</sub>			CO <sub>2</sub>		CH <sub>4</sub>			CO <sub>2</sub>	
ID	flusso moli/m <sup>2</sup> day	Coef. Corr.	flusso moli/m <sup>2</sup> day	Coef. Corr.	ID	flusso moli/m <sup>2</sup> day	Coef. Corr.	flusso moli/m <sup>2</sup> day	Coef. Corr.
I439	0.03	1.00	0.03	1.00	I465	51.07	0.90	49.50	0.98
I440	0.03	1.00	0.03	1.00	I466	0.03	1.00	0.36	0.96
I441	0.03	1.00	0.64	0.98	I467	1.36	0.96	0.53	0.99
I442	4.68	0.99	5.69	1.00	I468	1.68	0.89	0.70	0.99
I443	2.25	0.91	3.45	1.00	I469	0.03	1.00	0.46	0.92
I444	1.20	0.74	0.51	0.98	I470	0.03	1.00	0.03	1.00
I445	0.32	0.70	0.42	0.96	I471	0.03	1.00	0.03	1.00
I446	0.03	1.00	1.19	0.99	I472	0.03	1.00	0.03	1.00
I447	0.53	0.85	2.08	0.98	I473	1.35	0.78	0.54	0.93
I448	2.81	0.93	3.60	1.00	I474	1.85	0.83	1.00	0.99
I449	0.03	1.00	0.03	1.00	I475	1.78	0.85	34.12	1.00
I450	0.03	1.00	0.03	1.00	I476	0.03	1.00	0.94	0.85
I451	0.03	1.00	0.18	0.90	I477	0.03	1.00	0.13	0.89
I452	0.03	1.00	0.55	0.88	I478	2.08	0.89	2.30	0.98
I453	0.03	1.00	0.27	0.89	I479	0.03	1.00	0.44	0.95
I454	0.03	1.00	1.71	0.96	I485	1.16	0.65	0.83	0.99
I455	0.03	1.00	2.64	0.97	I486	0.03	1.00	0.16	0.88
I456	0.03	1.00	0.75	0.98	I487	4.46	0.95	2.86	1.00
I457	0.03	1.00	0.03	1.00	I488	1.48	0.80	2.48	1.00
I458	0.03	1.00	0.03	1.00	I499	8.71	0.98	5.10	0.98
I459	0.94	0.76	4.38	0.99	I462	0.03	1.00	2.51	0.98
I460	1.19	0.76	0.30	0.94	I463	8.59	0.99	7.22	1.00
I461	0.03	1.00	0.51	0.94	I464	1.65	0.87	1.19	0.99

Lotto 6 - L6									
CH <sub>4</sub>		CO <sub>2</sub>		CH <sub>4</sub>		CO <sub>2</sub>			
ID	flusso moli/m <sup>2</sup> day	Coef. Corr.	flusso moli/m <sup>2</sup> day	Coef. Corr.	ID	flusso moli/m <sup>2</sup> day	Coef. Corr.	flusso moli/m <sup>2</sup> day	Coef. Corr.
I507	0.03	1.00	0.13	0.83	I552	1.38	0.99	1.59	0.99
I508	0.03	1.00	4.48	0.98	I553	0.19	0.68	0.23	0.93
I509	0.03	1.00	0.70	0.97	I554	0.03	1.00	0.27	0.93
I510	0.03	1.00	0.86	0.98	I555	0.03	1.00	2.12	0.91
I511	0.03	1.00	0.42	0.91	I556	0.03	1.00	0.90	0.88
I512	0.03	1.00	1.29	0.98	I560	0.09	0.95	0.17	0.95
I513	1.44	0.95	2.66	0.98	I561	83.79	1.00	86.39	1.00
I514	0.03	1.00	5.43	0.90	I562	0.03	1.00	1.41	0.97
I515	2.54	0.98	2.80	0.94	I563	0.03	1.00	3.37	0.96
I516	0.03	1.00	0.03	1.00	I564	0.03	1.00	0.27	0.85
I517	0.03	1.00	0.03	1.00	I567	6.86	0.97	7.45	0.98
I518	0.03	1.00	1.87	0.99	I568	1.24	0.75	1.89	0.99
I519	0.03	1.00	1.92	0.99	I569	11.04	1.00	12.40	0.99
I520	0.03	1.00	0.16	0.83	I570	1.03	0.52	1.74	0.94
I521	0.60	0.81	0.41	0.94	I571	0.03	1.00	4.10	0.99
I522	0.89	0.95	0.94	0.99	I575	0.03	1.00	0.29	0.96
I523	1.02	0.78	2.80	0.99	I576	0.03	1.00	0.14	0.79
I524	0.03	1.00	0.24	0.61	I580	0.55	0.85	1.35	0.97
I525	9.53	1.00	11.13	1.00	I581	0.03	1.00	0.03	1.00
I526	3.10	0.97	3.15	0.99	I582	0.51	0.85	0.62	0.99
I527	0.03	1.00	1.03	1.00	I583	0.72	0.46	1.44	0.99
I528	0.03	1.00	1.35	0.96	I584	1.40	0.71	2.97	1.00
I529	1.06	0.92	1.30	0.98	I588	0.03	1.00	0.95	0.99
I530	0.03	1.00	0.03	1.00	I589	0.03	1.00	2.46	0.94
I531	1.11	0.70	1.55	0.96	I590	1.77	0.73	2.52	1.00
I532	1.13	0.89	1.67	0.92	I347	0.03	1.00	0.50	0.94
I533	0.03	0.78	0.03	1.00	I359	0.03	1.00	0.42	0.98
I534	0.03	1.00	0.13	0.58	I360	0.03	1.00	0.42	0.97
I535	0.03	1.00	1.08	0.98	I361	0.03	1.00	0.15	0.80
I536	0.03	1.00	1.11	0.94	I362	0.03	1.00	0.29	0.96
I537	0.20	0.75	0.20	0.89	I364	51.72	0.99	54.21	1.00
I538	0.03	1.00	0.34	0.98	I365	0.03	1.00	1.85	0.99
I540	0.03	1.00	0.46	0.95	I366	0.67	0.55	1.62	0.99
I541	5.29	0.99	5.73	0.99	I367	0.03	1.00	1.44	0.99
I542	0.03	1.00	1.73	0.97	I368	0.03	1.00	0.72	0.99
I543	0.08	0.68	0.16	0.69	I369	3.81	0.95	9.56	1.00
I544	0.03	1.00	0.03	1.00	I480	2.25	0.89	0.29	0.91
I550	0.03	1.00	0.03	1.00	I481	18.72	0.99	18.21	0.99
I551	9.47	0.99	10.66	0.99	I490	3.23	0.94	4.18	0.99

Lotto 6 - L6									
CH <sub>4</sub>		CO <sub>2</sub>			CH <sub>4</sub>		CO <sub>2</sub>		
ID	flusso moli/m <sup>2</sup> day	Coef. Corr.	flusso moli/m <sup>2</sup> day	Coef. Corr.	ID	flusso moli/m <sup>2</sup> day	Coef. Corr.	flusso moli/m <sup>2</sup> day	Coef. Corr.
I500	0.66	0.81	0.93	0.95	I491	0.03	1.00	4.49	0.98
I501	0.68	0.47	1.58	0.99	I492	0.70	0.55	0.88	0.98
I502	3.39	0.98	4.14	1.00	I493	0.54	0.91	0.47	0.87
I503	0.03	1.00	9.92	0.99	I494	15.46	0.99	16.56	0.99
I504	0.03	1.00	0.14	0.91	I495	0.03	1.00	0.08	0.80
I505	1.27	0.84	1.72	0.99	I496	1.48	0.93	1.81	1.00
I506	0.35	0.76	0.25	0.92	I497	0.03	1.00	0.03	1.00
					I498	0.03	1.00	0.03	1.00
Punti esterni									
CH <sub>4</sub>		CO <sub>2</sub>			CH <sub>4</sub>		CO <sub>2</sub>		
ID	flusso moli/m <sup>2</sup> day	Coef. Corr.	flusso moli/m <sup>2</sup> day	Coef. Corr.	ID	flusso moli/m <sup>2</sup> day	Coef. Corr.	flusso moli/m <sup>2</sup> day	Coef. Corr.
E593	0.03	1.00	0.28	0.99	E658	0.03	1.00	1.32	0.94
E594	0.03	1.00	0.85	0.99	E659	0.03	1.00	0.14	0.85
E595	1.38	0.69	0.67	0.98	E660	0.03	1.00	0.03	0.96
E596	0.03	1.00	0.34	0.97	E661	0.03	1.00	0.26	0.95
E597	0.03	1.00	0.03	0.96	E662	0.03	1.00	1.42	0.97
E598	0.03	1.00	0.03	0.99	E663	1.11	0.71	3.20	0.99
E599	0.03	1.00	0.37	0.95	E664	4.89	0.62	1.30	0.97
E600	0.03	1.00	0.11	0.91	E665	0.03	1.00	0.03	1.00
E601	0.03	1.00	0.56	0.97	E666	0.03	1.00	0.59	0.94
E602	0.03	1.00	0.23	0.98	E667	0.03	1.00	2.62	0.95
E603	0.03	1.00	1.08	0.99	E668	0.03	1.00	0.95	0.91
E604	0.03	1.00	0.28	0.93	E669	0.03	1.00	0.51	0.82
E605	0.03	1.00	0.03	0.96	E670	0.03	1.00	0.03	1.00
E606	0.03	1.00	0.10	0.62	E671	0.03	1.00	1.15	1.00
E607	0.03	1.00	0.03	0.99	E672	0.03	1.00	0.37	0.99
E608	0.03	1.00	0.24	0.98	E673	0.03	1.00	0.24	0.93
E609	0.03	1.00	0.21	0.80	E674	4.59	0.90	0.03	1.00
E610	2.22	0.85	1.48	1.00	E675	0.03	1.00	0.03	1.00
E611	0.03	1.00	0.03	0.96	E676	0.03	1.00	0.42	0.93
E612	0.03	1.00	1.45	0.97	E677	0.03	1.00	0.15	0.80
E613	0.03	1.00	0.87	0.97	E678	0.03	1.00	1.26	0.96
E614	0.03	1.00	0.03	1.00	E679	0.03	1.00	0.03	1.00
E615	0.03	1.00	0.26	0.98	E680	0.03	1.00	0.53	0.99
E616	4.25	0.93	1.10	0.99	E681	0.03	1.00	0.23	0.95
E617	0.03	1.00	0.03	1.00	E682	0.03	1.00	0.48	0.97
E618	0.03	1.00	0.23	0.88	E683	0.03	1.00	0.03	1.00
E619	0.03	1.00	1.23	0.96	E684	0.03	1.00	0.15	0.91

Punti esterni									
CH <sub>4</sub>		CO <sub>2</sub>			CH <sub>4</sub>		CO <sub>2</sub>		
ID	flusso moli/m <sup>2</sup> day	Coef. Corr.	flusso moli/m <sup>2</sup> day	Coef. Corr.	ID	flusso moli/m <sup>2</sup> day	Coef. Corr.	flusso moli/m <sup>2</sup> day	Coef. Corr.
E620	0.03	1.00	0.87	0.99	E685	0.03	1.00	1.26	0.97
E621	0.03	1.00	1.43	0.95	E686	0.03	1.00	0.03	1.00
E622	0.03	1.00	0.97	0.94	E687	0.03	1.00	1.35	0.98
E623	0.03	1.00	0.13	0.71	E688	0.03	1.00	0.24	0.84
E624	0.03	1.00	0.17	0.93	E689	0.03	1.00	1.27	0.96
E625	0.03	1.00	0.91	0.83	E690	0.03	1.00	0.92	0.88
E626	0.03	1.00	0.03	0.99	E691	0.03	1.00	0.29	0.88
E627	0.03	1.00	0.03	0.95	E692	0.03	1.00	0.03	1.00
E628	0.03	1.00	0.03	0.97	E693	0.03	1.00	0.03	0.97
E629	0.03	1.00	0.43	0.91	E694	0.03	1.00	0.03	1.00
E630	0.03	1.00	1.00	0.96	E695	0.03	1.00	0.03	0.96
E631	0.03	1.00	0.21	0.85	E696	0.03	1.00	0.03	1.00
E632	0.03	1.00	0.43	0.97	E697	0.03	1.00	2.07	0.99
E633	0.03	1.00	0.64	0.94	E698	0.03	1.00	0.26	0.84
E634	0.03	1.00	1.17	0.98	E699	0.03	1.00	0.03	0.97
E635	0.03	1.00	1.09	0.96	E700	0.03	1.00	0.31	0.84
E636	0.03	1.00	0.17	0.95	E701	0.03	1.00	0.17	0.88
E637	0.03	1.00	1.63	0.69	E702	0.03	1.00	0.03	1.00
E638	0.03	1.00	0.03	0.99	E703	0.03	1.00	0.56	0.94
E639	0.03	1.00	0.03	0.97	E704	0.03	1.00	0.03	0.96
E640	0.03	1.00	1.96	0.96	E705	0.03	1.00	0.43	0.77
E641	0.03	1.00	0.58	0.91	E706	0.03	1.00	0.65	0.99
E642	0.03	1.00	3.75	1.00	E707	0.03	1.00	0.23	0.95
E643	0.03	1.00	0.32	0.91	E708	0.03	1.00	0.73	0.99
E644	0.03	1.00	0.47	0.90	E709	0.03	1.00	0.03	1.00
E645	0.03	1.00	0.05	0.84	E710	0.03	1.00	0.03	1.00
E646	0.03	1.00	0.93	0.83	E711	0.03	1.00	0.56	0.94
E647	0.03	1.00	1.09	0.97	E712	0.03	1.00	0.03	1.00
E648	0.03	1.00	0.29	0.81	E713	0.03	1.00	0.03	1.00
E649	0.03	1.00	0.71	0.90	E714	0.03	1.00	0.03	1.00
E650	0.03	1.00	1.24	0.96	E715	0.03	1.00	0.03	1.00
E651	0.03	1.00	0.72	0.83	E716	0.03	1.00	0.27	0.95
E652	0.03	1.00	0.89	0.98	E717	0.03	1.00	0.03	0.99
E653	0.03	1.00	0.30	0.92	E718	0.03	1.00	0.03	0.99
E654	0.03	1.00	1.47	0.90	E719	0.03	1.00	0.37	0.95
E655	0.03	1.00	0.24	0.95	E720	0.03	1.00	0.03	0.99
E656	0.03	1.00	0.41	0.78	E721	0.03	1.00	0.67	0.89
E657	0.03	1.00	0.03	1.00	E722	0.03	1.00	0.03	0.99
E725	0.03	1.00	0.03	1.00	E723	0.03	1.00	0.45	0.94

Punti esterni									
CH <sub>4</sub>			CO <sub>2</sub>		CH <sub>4</sub>			CO <sub>2</sub>	
ID	flusso moli/m <sup>2</sup> day	Coef. Corr.	flusso moli/m <sup>2</sup> day	Coef. Corr.	ID	flusso moli/m <sup>2</sup> day	Coef. Corr.	flusso moli/m <sup>2</sup> day	Coef. Corr.
E726	0.03	1.00	0.30	0.99	E724	0.03	1.00	0.03	1.00
E727	0.03	1.00	0.15	0.77					



